

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DES GAZ RARES EN SOLUTION DANS LES EAUX PORALES DE  
L'ESTUAIRE DU SAINT-LAURENT : PROFILS, DÉGAZAGE, ADSORPTION

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR  
FABIEN PITRE

SEPTEMBRE 2009

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## **AVANT-PROPOS**

Ce mémoire de maîtrise répond à l'exigence partielle pour l'obtention du grade de Maître ès Sciences en Sciences de la Terre. Les données obtenues lors de ce projet de recherches seront le sujet d'articles rédigés et publiés dans un futur proche.

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier mon directeur de maîtrise, M. Daniele L. Pinti. Il a su me conseiller et m'orienter dans les dernières années tout en encourageant ma curiosité scientifique. Il m'a aussi proposé des défis que j'ai relevé et qui ont fait de moi un meilleur scientifique et m'ont ouvert l'esprit devant les problématiques étudiées. De plus, grâce à son aide, j'ai pu participer à deux missions scientifiques en mer et j'ai eu l'occasion de traverser le cercle Arctique grâce à ces projets.

Je remercie également les techniciens et étudiants qui ont participé aux activités du laboratoire des gaz rares : Raynald Lapointe pour son aide lors de l'assemblage du laboratoire et de la conception des pièces, Gregory Bach pour tous les mois en laboratoire lors de la calibration des appareils, Carolyn Pickler pour son aide lors de mes analyses. Additionnellement, je désire remercier Fiona Darbyshire pour son support moral et conseils et Michelle Laithier pour son aide et ses commentaires au niveau du graphisme.

De plus, je voudrais remercier l'équipe scientifique impliquée lors de la mission dans l'Estuaire du Saint-Laurent qui est l'objet de cette recherche : Moritz Lehman de l'Université de Bâle (mais de l'UQÀM à l'époque), Yves Gélinas et ses étudiants de l'Université Concordia, Alfonso Mucci, sa technicienne et ses étudiants de l'Université McGill et Roxane Maranger et ses étudiantes de l'Université de Montréal. Je remercie aussi l'équipage du N.S. Coriolis II.

Je désire remercier ma famille et mes amis qui m'ont supporté à travers les épreuves et ont enduré quelques discussions scientifiques. Je remercie Henry Cavendish, Alexandre Astier, Robert E. Howard et Kaldi d'Éthiopie.

Finalement, je remercie le GEOTOP-UQÀM-McGill, la Faculté des Sciences de l'UQÀM et le FARE de l'UQÀM pour leur soutien financier.

## TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	ii
REMERCIEMENTS.....	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	viii
RÉSUMÉ.....	xi
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I	
LES GAZ RARES DANS LES EAUX PORALES.....	4
1.1 Les gaz rares : Généralités.....	4
1.2 Les gaz rares dans les eaux porales.....	5
1.2.1 La décennie 1970.....	5
1.2.2 La décennie 1980.....	8
1.2.3 Les décennies 1990 et 2000.....	9
1.3 Critique des techniques d'échantillonnages et d'extraction.....	13
CHAPITRE II	
MÉTHODES ANALYTIQUES.....	32
2.1 Système d'échantillonnage des sédiments.....	32
2.2 Échantillonnage à l'aide du carottier multiprise et protection du sédiment.....	34
2.3 Échantillonnage de l'eau porale et des sédiments.....	34
2.4 Extraction des gaz rares en laboratoire.....	37
2.5 Purification des gaz rares en laboratoire.....	38
2.5.1 Corrections sur les masses du néon.....	39
2.6 Fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS).....	40
2.7 Préparation des standards.....	42
2.8 Mesure des isotopes.....	44
CHAPITRE III	
PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.....	58
3.1 Données brutes.....	58
3.2 Profils théoriques de concentration des gaz rares dans les eaux porales.....	61
3.3 Modèle d'âge.....	62
3.4 Résultats de la station 20.....	64
3.5 Résultats de la station 21.....	65
3.6 Facteurs de fractionnement.....	65

CHAPITRE IV	
DISCUSSION.....	77
4.1 Enrichissement des gaz rares : contamination atmosphérique ou radiogénique.....	77
4.2 Enrichissement en gaz rares lourds.....	79
4.2.1 Enrichissement en gaz rares lourds : Dégazage à l'équilibre.....	79
4.2.2 Enrichissement en gaz rares lourds : Dégazage continu.....	81
4.2.3 Enrichissement en gaz rares lourds : Adsorption.....	82
4.2.4 Le cas du néon.....	85
CONCLUSION.....	92
RÉFÉRENCES.....	95

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Concentrations des isotopes et rapports isotopiques des gaz rares dans l'eau de mer, l'eau de fond de la station 21 et dans l'air calculés selon les paramètres de Smith et Kennedy (1983). La station 20 est omise car les concentrations de rapports varient de moins de 1% par rapport aux concentrations et rapports de la station 21 .....	15
Tableau 1.2 : Données de Clarke et al (1973) provenant de stations dans la mer des Caraïbes.....	16
Tableau 1.3 : Résultats d'analyse des eaux porales des fosses du Japon et de Nankai (Sano et Wikita 1986).....	16
Tableau 1.4 : Données isotopiques et position des stations d'échantillonnage venant de Wakita et al.(1986).....	17
Tableau 1.5 : Concentrations des gaz rares et rapport isotopiques des échantillons de Brennwald et al. (2003).....	18
Tableau 1.6 : Températures déterminées à partir des concentrations de gaz rares dans l'eau porale comparées aux mesures minimales, maximales et moyenne de température actuelles à l'aide d'un thermomètre. (Brennwald, 2003).....	18
Tableau 1.7 : Résultats de l'analyse des échantillons de Chaduteau et al. (2009).....	19
Tableau 2.1 : Position des trous dans les anciennes et nouvelles versions des tubes d'échantillonnage.....	45
Tableau 2.2 : Volumes de la ligne de purification des gaz rares.....	45
Tableau 2.3 : Volume des isotopes par pipette de standard atmosphérique utilisée.....	46
Tableau 3.1 : Salinité et température de l'eau de fond aux deux stations étudiées.....	67
Tableau 3.2 : concentration des isotopes du He, Ne et Ar dans les eaux porales des échantillons de la station 20. Les incertitudes présentées sont de $1\sigma$ .....	67
Tableau 3.3 : concentration des isotopes du Kr et du Xe dans les eaux porales des échantillons de la station 20. Les incertitudes présentées sont de $1\sigma$ .....	67
Tableau 3.4: concentration des isotopes du He, Ne et Ar dans les eaux porales des échantillons de la station 21. Les incertitudes présentées sont de $1\sigma$ .....	68
Tableau 3.5 : concentration des isotopes du Kr et du Xe dans les eaux porales des échantillons de la station 21. Les incertitudes présentées sont de $1\sigma$ .....	68

Tableau 3.6 : Rapports isotopiques dans les eaux porales des échantillons des stations 20 et 21. Les incertitudes sont de $1\sigma$ .....	69
---	----



## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Solubilité des gaz rares, dans l'eau douce, en fonction de la température.....	20
Figure 1.2 : Solubilité des gaz rares, dans l'eau à 5°C, en fonction de la salinité.....	21
Figure 1.3 : Sources des gaz rares dans l'eau porale.....	22
Figure 1.4 : Système d'échantillonnage des eaux porales pour les gaz rares de Clarke et al. (1973).....	23
Figure 1.5 : Profil d'hélium en ccSTP/g en fonction de la profondeur. La courbe en traits est un profil de concentration idéal en passant par les points de la station 149 (Clarke et al., 1973).....	23
Figure 1.6 : Courbes de mélange entre trois composantes (atmosphère, manteau supérieur et croûte ou source radiogénique) et résultats d'analyse du leg 87 DSDP (Sano et Wakita, 1986).....	24
Figure 1.7 : Système d'échantillonnage de Wakita et al. (1986) utilisé lors du DSDP leg 89 et 90.....	25
Figure 1.8 : Graphique représentant les données isotopiques des gaz rares en solution dans les eaux porales (Wakita et al. 1986). Les points tombent sur une courbe de mélange entre l'air et un pôle radiogénique.....	26
Figure 1.9 : Système d'échantillonnage des eaux porales de Brennwald et al. (2003).....	26
Figure 1.10 : Système d'extraction du sédiment au laboratoire de Brennwald et al. (2003)....	27
Figure 1.11 : Système d'échantillonnage du CEA. Chaduteau (2007).....	28
Figure 1.12 : Système d'extraction du sédiment du CEA. Chaduteau et al. (2007).....	29
Figure 1.13 : Profile de concentration de $^3\text{He}$ dans des sédiments provenant de la carotte KZR37 de Chaduteau et al. (2007).....	30
Figure 1.14 : Profils de concentration du $^4\text{He}$ en fonction de la profondeur des carottes KZR-37, KZR-38, KZR-40 et KZR-33 de Chaduteau et al. (2009).....	30
Figure 1.15 : Diagramme de mélange. Les échantillons analysés tombent sur la droite de mélange du bas (radiogénique-eau de fond) et non celle du haut (manteau supérieur-air) (Chaduteau et al, 2009).....	31
Figure 2.1 : Le carottier multiprise du Coriolis II ramené sur le pont, rempli de sédiments...	46

Figure 2.2 : Tube de carottier vide.....	47
Figure 2.3 : Schéma des tubes de carottier et photo d'un tube en fonction.....	48
Figure 2.4 : Affûtage du tube et cavitation lors de l'échantillonnage .....	49
Figure 2.5 : Bouchons latéraux du tube du carottier.....	50
Figure 2.6 : Piston pour la compression du sédiment dans le carottier.....	50
Figure 2.7 : Le montage qui fixe le tube en place et permet la compression du sédiment.....	51
Figure 2.8 : Tubes de cuivre avec mâchoires préinstallées.....	51
Figure 2.9 : Passage NPT à tube et férules .....	52
Figure 2.10 : Tube de carottier avant et après la compression.....	52
Figure 2.11 : Schéma de la ligne de purification, les sections $V_{pur0}$ et $V_{finger}$ ne sont pas utilisées.....	53
Figure 2.12 : Four autour d'un doigt d'acier contenant un « getter ».....	54
Figure 2.13 : Spectromètre de masse classique (Modifiée de Dunn, 2008).....	55
Figure 2.14 : Fonctionnement d'un QMS.....	55
Figure 2.15 : Réponse du QMS en fonction de la quantité de gaz mesuré.....	56
Figure 2.16 : Rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mesuré selon l'intensité de $^{40}\text{Ar}$ mesuré par le QMS.....	57
Figure 3.1 : Carte représentant la localisation des stations échantillonnées.....	70
Figure 3.2 : Fractionnement des rapports isotopique de l'argon.....	71
Figure 3.3 : Fractionnement du $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ .....	72
Figure 3.4 : Deux profils théoriques de concentration d'un composé en solution dans une eau porale d'un sédiment. L'ordonnée est la profondeur et l'abscisse est la concentration.....	73
Figure 3.5 : Profils de concentration des échantillons d'eau porale des stations 20 et 21.....	74
Figure 3.6 : Facteurs de fractionnement des échantillons de la station 20. La ligne rose (sans points et incertitudes) représente les facteurs de fractionnement prévus pour l'ASS .....	75

Figure 3.7 : Facteurs de fractionnement des échantillons de la station 21. La ligne rose (sans points et incertitudes) représente les facteurs de fractionnement prévus pour l'ASS .....	76
Figure 4.1 : Facteurs de fractionnement du Kr et Xe .....	88
Figure 4.2 : Facteurs de fractionnement du Kr et Xe.....	89
Figure 4.3: Figure prise de Torgersen (2004) qui se sert de certains mécanismes spécifiques de diffusion pour expliquer l'enrichissement en néon.....	90
Figure 4.4 : Facteurs de fractionnement du Ne et du Xe.....	91

## RÉSUMÉ

L'étude des gaz rares dans les eaux porales est fondamentale à la compréhension des échanges des espèces chimiques entre le sédiment et la colonne d'eau. Les gaz rares, inertes chimiquement, peuvent être utilisés pour quantifier les flux des espèces chimiques entrantes/sortantes du sédiment ou les processus de consommation/production des ces espèces telles que le carbone et l'azote. Cela permet de mieux visualiser les cycles biogéochimiques de ces éléments dans l'océan et les sédiments océaniques ou estuariens.

Ainsi, lors d'une mission océanographique sur l'Estuaire du Saint-Laurent à bord du N.S. Coriolis II, en mai 2007, nous avons procédé à l'échantillonnage d'eaux porales et de sédiments. Cette mission s'est faite en collaboration avec des équipes de l'Université McGill, l'Université Concordia, l'Université de Montréal et de l'Université du Québec à Montréal. Ce groupe comprenait plusieurs membres du GEOTOP. Une nouvelle méthode d'échantillonnage et d'extraction a été mise au point empruntant plusieurs caractéristiques aux systèmes déjà existants. Les échantillons ont été analysés au laboratoire Gaz Rares à Montréal (GRAM).

Nous avons découvert, dans plusieurs échantillons, que les concentrations des gaz rares Ne, Ar, Kr et Xe étaient plus élevées que celles attendues par dissolution des gaz atmosphériques dans l'eau de mer. Ces enrichissements semblent être dû à l'adsorption des gaz sur de la matière organique et son relargage dans l'eau porale pendant la décompression de l'échantillon lors de sa remonté à bord du navire. La présence de ces excès a des conséquences importantes dans le calcul des flux de toutes les espèces chimiques entrantes/sortantes du sédiment et une sous-estimation des processus de consommation/production des ces espèces dans les sédiments.

**Mots-clés :** gaz rares, géochimie, isotopes, eau porale, Estuaire du Saint-Laurent, sédiment.

## INTRODUCTION

La concentration des gaz rares, d'origine atmosphérique, dans l'eau est dépendante des conditions physiques (salinité, température et pression atmosphérique) prévalentes lors des échanges entre l'eau et l'atmosphère. L'eau souterraine peut contenir des isotopes radiogéniques des gaz rares ( $^4\text{He}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{40}\text{Ar}^*$ ) provenant des désintégrations radioactives de U, Th et K contenus dans les minéraux ce qui peut nous donner des informations importantes sur la dynamique de mélange et le temps de résidence d'une masse d'eau (Torgersen, 1980). Ces concepts ont été utilisés pour les reconstructions paléoclimatiques et la datation des eaux souterraines (Ballentine, 2002 et Kipfer, 2002). Récemment, ces outils ont été appliqués aux eaux porales de sédiments non-consolidés dans les lacs et océans (Kipfer, 2002 ; Brennwald, 2003; Brennwald, 2005; Strassmann, 2005). Les profils verticaux de gaz rares dissouts dans les eaux porales ont été utilisés pour la reconstruction quantitative des conditions paléoenvironnementales comme la salinité et le niveau d'un lac (Brennwald, 2003). Ces profils peuvent être affectés par des processus verticaux de diffusion et d'advection dans la colonne sédimentaire et ainsi servir de traceur pour étudier la dynamique des transports des solutés et fluides dans le sédiment en plus des échanges à l'interface eau-sédiment (Strassmann, 2005). Étant inertes, les gaz rares et leurs profils peuvent être comparés à des espèces réactives, comme l'azote ou l'oxygène, afin de quantifier la production ou consommation et les flux entrants ou sortants de ces éléments à l'interface eau-sédiment (Hartnett, 2003). Finalement, les gaz rares sont des traceurs sensibles aux dynamiques secondaires d'échanges des gaz dans les sédiments. Par exemple, Brennwald et al. (2005) ont montré un appauvrissement dans la concentration des gaz rares d'origine atmosphérique dans l'eau porale des sédiments de Soppensee (Suisse). Les gaz rares peu solubles se sont échappés des eaux porales à la faveur de l'ébullition de bulles de méthane produites biologiquement. Ce phénomène a permis la quantification de libération potentielle de gaz à effet de serre provenant de sédiments marins à l'Holocène (Brennwald et al. 2005). Ces études mettent en évidence la complexité des processus physiques qui contrôlent la distribution des gaz rares d'origine atmosphérique dans les sédiments. Ces processus physiques doivent être élucidés afin de pouvoir se servir correctement des gaz rares comme traceurs paléoenvironnementaux. Nous allons montrer que les gaz rares lourds (Ar, Kr et Xe)

récoltés dans l'eau et les sédiments de l'Estuaire du Saint-Laurent sont enrichis par l'adsorption sur la matière organique et libérés lors de l'échantillonnage. Ce phénomène doit être quantifié et pris en considération lorsque ces éléments sont utilisés comme facteur de normalisation pour l'azote dans la quantification des processus de nitrification ou dénitrification et des flux associés dans l'océan et les estuaires (Eyre et al. 2002).

La mission océanographique de mai 2007 dans l'Estuaire du Saint-Laurent, Québec, à bord du navire de recherche océanographique CORIOLIS II, s'est faite en collaboration avec des équipes de l'Université de Montréal, de l'Université McGill, de l'Université Concordia et de l'Université du Québec à Montréal. Plusieurs des chercheurs impliqués sont membres du GEOTOP.

La mission avait pour but la récolte d'échantillons dans la colonne d'eau, de sédiments du fond de l'estuaire et d'eaux porales (eau qui est piégée dans les pores d'un sédiment) pour étudier les cycles du carbone et de l'azote afin de mieux comprendre le problème de l'hypoxie dans l'Estuaire du Saint-Laurent (Thibodeau et al., 2006). Dans plusieurs carottes de l'Estuaire, on remarque des quantités plus importantes de matière organique dans les sédiments depuis une quarantaine d'années. De plus, les rapports de  $C_{org}/N$  semblent diminuer en même temps qu'une augmentation du  $\delta^{13}C_{org}$ . Ceci laisse croire à une augmentation de la productivité marine qui serait la cause de l'hypoxie (Thibodeau et al., 2006). Cette augmentation de productivité et d'enfouissement pourrait avoir un effet sur les cycles du carbone et de l'azote à des échelles plus importantes que celle de l'Estuaire. La mission océanographique comprenait neuf objectifs distincts, ci-dessous brièvement décrits :

- 1) mesurer la composition chimique de l'eau; 2) déterminer le destin de la matière organique;
- 3) faire des comparaisons de la disponibilité biologique du carbone; 4) mesurer la composition isotopique du  $O_2$  dissout; 5) étudier les cycles du carbone et de l'azote; 6) déterminer le changement de réactivité de la matière organique dans les sédiments; 7) élucider les changements de flux de carbone benthique; 8) générer des profils isotopiques de l'azote et des profils de  $N_2$  et  $N_2O$  à haute résolution dans les eaux porales; 9) générer les premiers profils de gaz rares en solution dans les eaux porales.

Notre contribution à cette étude était de générer des profils haute-résolution des gaz rares (He, Ne, Ar, Kr et Xe) dissout dans les eaux porales et associer nos résultats à ceux fait par l'équipe de Moritz Lehmann (Université de Bâle) sur le  $N_2$  et  $N_2O$ . L'étude des gaz rares, en solution dans les eaux porales, devrait contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes d'échange (advection et diffusion) à l'interface entre l'eau et le sédiment (Katsev et al., 2007). Les gaz rares, étant inertes, sont les traceurs idéaux pour ce genre de phénomènes physiques. La compréhension des phénomènes d'échange à l'interface eau-sédiment est fondamentale aux bilans sortants et entrants de carbone et d'azote dans les sédiments (Thibodeau et al., 2006; Wang et al., 2003). Ces bilans permettront d'établir si l'Estuaire est une source ou un puits de carbone et azote (Katsev et al., 2007).

Compte-tenu des quantités importantes des gaz rares dans l'atmosphère terrestre par rapport aux quantités de gaz étudiées typiquement, l'échantillonnage et l'extraction des gaz rares des eaux porales ne pouvaient pas être effectuées en utilisant les méthodes classiques de prélèvement des eaux porales (ex : Bender et al., 1987). Pour cela nous avons dû développer des nouvelles méthodes d'échantillonnage, d'extraction et de mesures isotopiques des échantillons. La difficulté associée au développement de ces méthodes est évidente lorsqu'on sait qu'il faut absolument éviter tout contact entre l'air et les échantillons. De plus, on voit que seulement deux autres équipes procèdent au genre d'échantillonnage et d'analyse que nous avons réalisés (IFREMER, Brest et EAWAG, Zurich; Chaduteau et al., 2007; Brennwald et al., 2003).

Mon mémoire présentera les techniques et les résultats précédents de l'étude des gaz rares dans les eaux porales dans le chapitre 1. On retrouvera les techniques et méthodes d'échantillonnage et d'extraction utilisées pour cette étude dans le chapitre 2. Le chapitre 3 présente les résultats de cette étude. La discussion des résultats et leur interprétation se retrouve au chapitre 4.

# CHAPITRE I

## LES GAZ RARES DANS LES EAUX PORALES

### 1.1. Les gaz rares : Généralités

Les gaz nobles, He, Ne, Ar, Kr et Xe sont les éléments composant la dernière colonne de la table périodique de Mendeleïev. La famille des gaz nobles présente une particularité : ils sont des éléments non-réactifs dans des conditions naturelles car leur couche électronique externe (couche de valence) est complète. Ces gaz sont aussi appelés « rares » car ils sont présents sur Terre en faible quantité. Ces deux caractéristiques font des gaz rares ou nobles des traceurs par excellence des processus physiques qui se produisent sur Terre (Ozima et Podosek, 2001).

La géochimie des gaz rares est une discipline à part désormais dans les Sciences de la Terre. Le lecteur peut se référer aux ouvrages d'Ozima et Podosek (2001) et Porcelli et al. (2002) pour une tractation complète sur la discipline. Cependant, dans les chapitres 3 (Résultats) et 4 (Discussion) nous reprendrons plusieurs concepts sur la géochimie des gaz rares. Ici, nous tenons simplement à rappeler les concentrations des isotopes majeurs des gaz rares, leurs rapports isotopiques et élémentaires dans l'atmosphère et en solution dans l'eau de mer (35 g/L de sel) à 0 °C (Tableau 1.1) comme guide pour mieux comprendre les résultats précédents obtenus par d'autres groupes de travail et ci-dessous exposés.

Dans l'eau, la solubilité des gaz rares varie selon la température et la salinité. Cette dépendance est inverse tant pour la température que la salinité. Une eau plus froide ou plus douce pourra contenir plus de gaz en solution (voir figures 1.1 et 1.2). En théorie, les concentrations de gaz rares dans l'eau porale, peuvent nous apporter des informations sur la salinité (Brennwald et al., 2003) et la température (Mazor, 1972 et Clarke et al., 1973) d'une masse d'eau ancienne qui a été piégée.



Comme on peut constater dans la Figure 1.3, il y a plusieurs sources de gaz rares qui peuvent entrer en solution dans l'eau porale. Les rapports de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  sont exprimés en  $R/R_a$  où  $R$  est le rapport de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans un échantillon donné et  $1 R_a$  est le rapport de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $1,386 \times 10^{-6}$ ) dans l'atmosphère. La première composante est de type atmosphérique. Les gaz rares atmosphériques proviennent de la mise en solution de gaz lorsque l'eau était en contact avec l'atmosphère. La composante radiogénique peut provenir de la phase minérale du sédiment ou de fluides anciens circulant dans une zone faillée. La composante radiogénique est formée lors de réactions nucléaires (ex :  $^{40}\text{K} + e^- \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \nu_e$  ou  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \beta^+ + \nu_e$ ) impliquant des éléments radioactifs (ex : K, U, Th). De plus, si l'on échantillonne dans un milieu où il y a des failles profondes et remonté de fluides, il est possible d'obtenir des signatures mantelliques. Comme l'on pourra voir dans la section 3 sur la présentation des résultats, les stations échantillonnées se situent dans le rift du Saint-Laurent et ces trois sources peuvent être présentes.

## 1.2. Les gaz rares dans les eaux porales

Très peu d'études ont été faites jusqu'ici sur l'utilisation des gaz rares comme traceurs des processus physiques à l'interface eau-sédiment. Cette pénurie est en partie expliquée par les difficultés d'extraire et d'analyser les gaz rares de l'eau porale sans contaminer les échantillons par l'atmosphère. Dans cette section, un résumé critique du peu de travaux existants sur l'argument, les méthodes d'échantillonnage utilisées et les résultats obtenus seront présentés.

### 1.2.1 La décennie 1970

Le premier travail sur les eaux porales a été effectué par l'un de pionniers en Amérique du Nord de la discipline, Brian Clarke (Clarke et al., 1973) sur les sédiments du

DSDP Leg 15 dans la mer des Caraïbes. Les auteurs voulaient tenter de comprendre les problèmes d'excès de  $^3\text{He}$  dans les océans. En obtenant les valeurs en  $^3\text{He}$  dans l'eau porale, des flux pourraient être estimés. La mesure en même temps de  $^4\text{He}$  radiogénique (combinée avec la mesure des concentrations en U et Th, éléments pères de l'hélium) aurait pu donner un temps de résidence de ces eaux. De plus, la mesure des autres gaz rares (Ne, Ar, Kr, Xe) aurait pu donner des indices sur la température des masses d'eau qui ont servi à la formation de ces eaux porales. En fait, la concentration des gaz rares d'origine atmosphérique dans les eaux est inversement dépendante à la salinité et à la température (Mazor, 1972). C'est avec ces idées que les travaux ont été initiés.

Dans la Figure 1.4 nous avons reporté le schéma d'échantillonnage de l'eau porale. Comme nous verrons dans le chapitre 2, l'échantillonnage de ces fluides est extrêmement complexe car il faut éviter le plus possible la contamination par l'atmosphère. Ce système est un des premiers recensés. Une fois la carotte remontée sur le pont, elle est coupée en tranches et plongée dans l'azote liquide afin de ralentir la diffusion des gaz. Ensuite, une section de sédiment est coupée de la carotte, le contour est retiré afin de diminuer la contamination et le sédiment est mis dans un système à piston (Fig. 1.4). La chambre de compression est connectée à un tube de cuivre par des tubes en « Tygon ». Le surplus d'eau produit par la compression est retiré à l'aide d'une seringue. Le sédiment s'écoule dans les tubes lors de la compression. Des mâchoires sont ensuite fermées sur les sections de tube « Tygon » avant de sceller le tube de cuivre en l'écrasant avec des pinces.

Le système (Clarke et al., 1973) n'isole pas totalement l'échantillon de l'atmosphère et mène à une contamination de l'échantillon. L'utilisation d'azote liquide fait augmenter énormément la pression partielle d'azote dans l'eau porale ce qui rendra la purification un peu plus difficile. La méthode d'écrasage du tube de cuivre à l'aide d'une pince n'assure pas une étanchéité de même qualité que la méthode des mâchoires (qui est expliquée dans les parties traitant de Brennwald, 2003, et Chaduteau, 2007. Voir aussi chapitre 2 sur l'échantillonnage utilisé dans ce travail.) et est moins « sécuritaire » en cas de choc. Des

bulles d'azote se forment à partir des résidus d'azote liquide et sont retirées du sédiment lors de la compression ce qui peut mener à un dégazage artificiel.

Le tableau 1.2 présente les données obtenues par Clarke et al. (1973) qui ont permis de créer des profils d'hélium dans les carottes forées jusqu'à environ 400 mètres de profondeur.

Clarke et al. (1973) remarquent que les gaz rares ont tous été affectés par un processus de dégazage, s'ils présument que les concentrations dans l'eau étaient proches d'une eau à l'équilibre avec l'atmosphère à la surface de l'océan. En utilisant les facteurs de concentration entre chaque gaz, les auteurs estiment que leurs échantillons ont perdu environ 30% d'hélium.

Les profils (Fig. 1.5) de  $^3\text{He}$  ne sont pas compatibles avec une source qui serait en dessous des sédiments. Une telle source donnerait des profils constants ou avec une légère augmentation avec la profondeur (Fig. 1.5). De plus, le profil semble présenter deux processus différents de piégeage de  $^3\text{He}$ . L'auteur suggère une concentration de  $^3\text{He}$  de  $12 \times 10^{-14}$  ccSTP/g d'eau dans l'océan pour les échantillons plus profonds et une baisse jusqu'au niveau actuel de  $6 \times 10^{-14}$  ccSTP/g d'eau. En présumant un coefficient de diffusion de  $2.4 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s pour l'He dans ce sédiment, les auteurs estiment que le changement de pente de ce profil s'est produit il y a environ 300 000 ans. De plus, selon la longueur de la section sous le changement de pente, la concentration plus élevée aurait été maintenue pendant au moins 10 millions d'années.

Le profil d' $^4\text{He}$  est très similaire au profil d' $^3\text{He}$ . Contrairement au  $^3\text{He}$ , l' $^4\text{He}$  est produit à taux constant dans les sédiments. Le changement de pente du profil se passe aussi vers 300 000 ans. Plusieurs explications sont proposées. La première est que la teneur en  $^4\text{He}$  de l'atmosphère a chuté de moitié. Alternativement, il est possible qu'il y a eu des processus de diagénèse en profondeur qui ont affecté la mise en solution de  $^4\text{He}$  dans l'eau porale à partir de la fraction solide du sédiment.

### 1.2.2 La décennie 1980

Le travail de Clarke et al. (1973) sur l'eau porale est resté dans l'obscurité pendant plusieurs années. En 1982, Sano et Wakita, lors d'une expédition du DSDP (Deep Sea Drilling Program) leg 87, ont étudié l'hélium et le néon dissouts dans les eaux porales des fosses de Nankai et du Japon. Ils ont utilisé le système d'échantillonnage de Barnes (1973). Cette étude avait pour but d'étudier et comprendre la provenance de l' $^3\text{He}$  primordial dans les zones de subduction. Des mesures avaient été faites dans des basaltes provenant de rides océaniques. Les rapports de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés variaient de 0,9 à  $1,4 \times 10^{-5}$ , soit 6,5 à 10 le rapport de l'atmosphère (Ozima et Podosek, 2002). À l'époque, les plus hauts rapports de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans les zones de subduction n'atteignaient pas ceux des zones de rides océaniques. À défaut de pouvoir obtenir des verres basaltiques dans des zones de subduction, les eaux porales étaient perçues, par Sano et Wakita (1986), comme le meilleur milieu pour préserver les signatures du manteau.

Le tableau 1.3 nous montre les résultats de l'analyse des échantillons d'eau porale du leg 87. Comme on peut constater sur la figure 2.6, les rapports isotopiques de l'hélium et du néon en solution dans les eaux porales nous indique une absence d'une composante mantellique. Le mélange se fait entre une composante atmosphérique et une composante radiogénique enrichie en  $^4\text{He}$ . Les auteurs n'ont pas trouvé les fluides enrichis en  $^3\text{He}$  qui étaient l'objectif de l'étude.

Dans Sano et Wakita (1986), le système d'échantillonnage des eaux porales in-situ de Barnes (1973) a été utilisé. Ce système utilise un préleveur attaché au bout d'un carottier ou d'une sonde de 1" (2,54 cm) de diamètre. Un système de trois filtres en acier servait à empêcher l'entrée de sédiment. L'eau porale sera filtrée et récoltée dans un cylindre d'acier sous vide à travers une valve unidirectionnelle. Le système ne permet pas d'effectuer des profils de gaz rares dans les eaux porales des sédiments d'une carotte. Cependant, il peut être utilisé pour faire des profils verticaux dans des trous de forages de type DSDP ou ODP.

Peu de temps après, Wakita et al. (1986) ont participé aux missions DSDP leg 89 et 90 sur le plateau Ontong-Java au nord des îles Solomon. Cette étude cherchait à ajouter des données de gaz rare dissous dans les eaux porales océaniques. Ils espéraient obtenir des signatures isotopiques d'hélium provenant de la croûte océanique.

La figure 1.7 montre le système d'échantillonnage utilisé. Les sédiments ont été récoltés à l'aide d'un carottier. Une fois à bord, la carotte est divisée en sections de 1,5m et chaque extrémité est scellée. La carotte est réchauffée et du gaz est libéré. À l'aide de joints, un petit bassin rempli d'eau déionisée est installé à l'extrémité de la section. Un ballon de verre peu perméable (riche en plomb), sous vide, connecté à une valve et à un entonnoir est installé par-dessus le bouchon. Enfin, une incision est faite sur le bouchon et les gaz sont récupérés. Cette méthode sera aussi utilisée par Sano et al. (1992) dans une mission en mer du Japon du leg 127-128 du DSDP en 1989. Le tableau 1.4 et la figure 1.8 nous montrent les résultats d'analyse des échantillons d'eau porale dans les legs 89 et 90. Ici encore, on ne retrouve aucune signature typique du manteau mais bien un mélange entre une composante atmosphérique et une composante radiogénique.

### 1.2.3 Les décennies 1990 et 2000

L'intérêt de la communauté, pour les gaz rares dans les eaux porales lacustres et marines, revient en force suite aux efforts du groupe EAWAG (*Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology*) à Dübendorf en Suisse dans les années 90. Ainsi Brennwald et al. (2003) présumant que l'eau contenue dans les pores d'un sédiment garderait la signature géochimique de la masse d'eau originelle. Une fois l'eau emprisonnée dans le sédiment, elle n'aurait plus de contact et d'échange important avec le milieu. Sachant que la solubilité des gaz rares est dépendante de la température et de la salinité, les auteurs avaient l'intention de reconstituer l'évolution d'un lac au niveau de sa température, de sa salinité et de la fluctuation de son niveau d'eau. Pour tester cette hypothèse, Brennwald et al. (2003) ont choisi le lac de Lucerne et Zug en Suisse.

Leur système d'échantillonnage utilise des carottes longues récupérées à partir d'une plate-forme flottante. Une section de la carotte échantillonnée est installée dans un système de compression afin d'extruder les sédiments sur le côté. Des trous sont percés sur les côtés du tube de plastique et des adaptateurs sont utilisés pour connecter les tubes de cuivre. (Fig. 1.9) Après la compression, le tube de cuivre est rempli de sédiment et scellé à l'aide de mâchoires.

Le tube de cuivre est connecté à une chambre d'expansion (Fig. 1.10). Puis, la mâchoire du côté ligne est retirée et le tube de cuivre est ouvert avec une paire de pinces. Le tube de cuivre est chauffé à l'aide d'un ruban chauffant afin d'augmenter la pression de vapeur ce qui aura pour effet d'expulser le sédiment violemment lors que la pression critique est atteinte. Une laine d'argent est utilisée afin d'empêcher le sédiment d'entrer dans la ligne de purification. Ensuite, la chambre d'expansion et le tube de cuivre sont chauffés afin de faire évaporer l'eau porale.

Le tableau 1.5 rapporte les concentrations de gaz rares mesurées par Brennwald et al. (2003). Les températures calculées (Tableau 1.6) sont présentées avec une erreur d'un écart-type. Les températures enregistrées par les gaz rares tombent dans la gamme de températures mesurées à l'exception du xénon pour la carotte à 71.5m de profondeur. Il est possible d'expliquer ce petit défaut de plusieurs manières. Premièrement, comme les auteurs le suggèrent, il est possible que du xénon soit adsorbé sur les grains de sédiment mais l'auteur n'en fait pas la démonstration. Deuxièmement, les auteurs utilisent des incertitudes d'une valeur d'un écart-type. En utilisant un seul écart-type, la vraie valeur se retrouve 68% du temps entre la borne inférieure et supérieure donnée. Il est de pratique commune d'utiliser une incertitude de deux écart-types qui permet d'avoir la bonne valeur 95% du temps.

Plus récemment, Chaduteau et al. (2007) et Chaduteau et al. (2009) ont étudié les eaux porales au pockmark Regab et immédiatement autour de ce pockmark. Un pockmark est un cratère dans un sédiment océanique ou lacustre. Ce cratère se forme lorsqu'il y a une

circulation importante de fluides dans le sédiment. Cette circulation se fait généralement dans un axe vertical et déformera les couches sédimentaires qui recouvrent la source des fluides.

Plusieurs processus peuvent mener à la circulation de fluides à partir du sédiment jusqu'à la colonne d'eau. (ex : compaction du sédiment qui force l'expulsion d'eau porale, fuite d'un réservoir d'huile et gaz, expulsion venant d'un aquifère d'eau douce, intrusion magmatique, etc.) Les auteurs ont voulu cerner le phénomène qui a causé la formation du pockmark Regab (Fig. 1.11) sur la marge continentale passive du Congo et de l'Angola.

Ce pockmark est un des plus grands connus à ce jour (cheminée de 300 mètres de diamètre). Il émet des quantités importantes de méthane et on y retrouve aussi des hydrates de méthane. En utilisant l'isotopie de l'hélium, les auteurs veulent déterminer si ce méthane est de source biogénique ou bien thermogénique. Les travaux ont eu lieu dans le cadre d'une mission en mer avec l'IFREMER (Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer) et la compagnie Total qui œuvre dans le domaine du gaz et pétrole.

Ce système (Fig. 1.11) a été conçu pour récolter les eaux porales afin d'analyser leur contenu en hélium. Le système en (a) est utilisé dans des carottes profondes. Il permet d'aller chercher un échantillon de sédiment en pénétrant la carotte de manière perpendiculaire avec un tube de cuivre. Un piston est installé dans le tube et lorsque la carotte est retirée, le sédiment, par succion, reste dans le tube. Ce système ne fonctionne que sur les carottes longues. Il permet une meilleure résolution que celui de Barnes (1973) mais inférieure au système présenté au chapitre 2. Le système est destructif au niveau de la carotte. Par contre, le dommage causé est limité et il permet l'utilisation d'une autre moitié de la carotte par d'autres chercheurs.. Le système (b) fonctionne sous le même principe mais sur les sédiments d'un carottier-boîte. Il demande la manipulation du carottier. Le tube de cuivre est aussi scellé à l'aide de mâchoires. De plus, le tube de cuivre utilisé est un tube rigide qui est cuit sous atmosphère d'argon afin de le rendre plus malléable ce qui permet de le sceller avec des mâchoires. Ce genre de tube va contaminer l'échantillon et empêchera toute analyse utile de l'argon.

Le système d'extraction (Fig. 1.12) du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) est intéressant. Le tube de cuivre est soudé d'un côté à un réservoir en cuivre (lui-même connecté à un réservoir rempli d'eau dégazée) et de l'autre côté à un système (sous vide) pour récolter le gaz. On ouvre une valve pour laisser passer l'eau dégazée du réservoir supérieur à celui inférieur. Le réservoir inférieur est entièrement rempli par l'eau dégazée. La valve est ensuite fermée. Les mâchoires sont ouvertes et le ballon d'eau dégazée est chauffé. Lorsque l'eau atteint une température suffisante pour qu'elle se transforme brusquement en vapeur et la pression engendrée permet l'expulsion du sédiment. Le ballon est refroidi à l'eau ce qui évite la libération d'hélium radiogénique et qui permet de condenser l'eau. Une ampoule en verre plongée dans l'azote liquide permet de créer un flux de vapeurs d'eau qui entraîne les gaz (dont l'hélium). Un capillaire à l'entrée de l'ampoule empêche toute rétrodiffusion de l'hélium. Après plusieurs minutes, l'ampoule est scellée et sera connectée à une ligne de purification. Cette méthode retire une grande partie de la vapeur d'eau ce qui rend la purification plus facile.

Le tableau 1.7 nous rapporte les résultats d'analyse des gaz rares dissous dans les eaux porales des stations étudiées près du pockmark Regab. Les figures 1.13 et 1.14 nous montrent les profils de concentration de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  dans la carotte KZR37. Les deux points montrant des concentrations plus élevées de  $^3\text{He}$  poussent l'auteur à les attribuer à des épisodes de ventilation océanique affaiblit. Cette ventilation diminue lorsqu'il y a moins de formation d'eau profonde en milieu polaire (Chaduteau et al., 2007).

Les compositions en hélium des diverses analyses montrent un mélange entre un pôle d'eau profonde marine et un pôle totalement radiogénique (Fig. 1.15).

L'absence d'une composante mantellique pointe vers une origine biogénique du méthane libéré par le pockmark. Les pentes différentes de KZR37, KZR38 et KZR40 (Fig. 1.14), au niveau de la concentration du He ne peuvent être expliquées par des différences de taux de sédimentation (qui sont très proches entre les carottes). Ces différentes pentes ne



peuvent être expliquées que par des intensités différentes de circulation de fluides vers le haut. La vitesse de cette circulation est plus importante lorsqu'on se rapproche du pockmark.

### **1.3 : Critique des techniques d'échantillonnage et d'extraction**

La méthode d'échantillonnage de Clarke et al. (1973) est plutôt simple et rapide mais la possibilité de contamination atmosphérique et le dégazage possible dû à la formation de bulles d'azotes nous a mené à la rejeter. Le système utilisé par Sano et Wakita (1986) permet d'échantillonner qu'une seule fois par carotte. Il est impossible d'étudier les profils de gaz rares selon la profondeur avec ce système. L'échantillonnage in-situ présente quand même plusieurs avantages. Il évite la contamination atmosphérique et prévient le dégazage de l'échantillon lors de la remontée. Wakita et al. (1986) présentent une méthode intéressante et simple qui prévient la contamination par l'atmosphère. Cette méthode nécessite le prélèvement de carottes longues. La mission océanographique de Mai 2007 ne prévoyait aucune récolte de ce genre de carotte.

La méthode de Brennwald et al. (2003) nécessite le perçage de trous dans la chemise de plastique utilisée dans le système de carottage une fois la carotte revenue sur le pont. Cette méthode présente un risque de contamination et de perturbation du sédiment lors du perçage. Cependant, le principe d'écrasement du sédiment et du prélèvement latéral a été retenu dans notre système présenté au chapitre 3. De plus, le volume d'expansion et l'expulsion des sédiments lors du chauffage du tube de cuivre ont été retenus puisque simples techniquement (voir chapitre 3).

Dans Chaduteau et al. (2007) et Chaduteau et al. (2009), l'échantillonnage prévoit des carottes longues qui n'ont pas été récoltées dans la mission océanographique sur le Coriolis II en mai 2007. De plus, les tubes de cuivres utilisés étaient droits et rigides. Ils ont été cuits sous atmosphère d'argon afin de les rendre malléables. Ce processus piège de l'argon dans le cuivre et pourrait contaminer l'échantillon ce qui nous a mené à rejeter ce

type de tube. Le système d'extraction du sédiment est intéressant. Il prévient l'introduction de sédiments dans la ligne de purification utilisée et donne un échantillon de gaz plus propre. Les sédiments ne sont pas chauffés directement ce qui prévient la libération d'isotopes radiogéniques provenant des minéraux et évite la production de méthane provenant de la matière organique. Le système d'extraction a été rejeté car il nécessitait l'accès régulier à un souffleur de verre et demandait des soudures à chaque extraction. Il nous était impossible de remplir ces deux conditions par manque de personnel et de financement.

<b>Rapports isotopiques dans l'air</b>						
$^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$	$^{21}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$	$^{132}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$
0,167	1,55E-03	295,5	2,07E-02	7,44E-04	0,305	0,983
<b>Rapports isotopiques dans l'eau de mer (35 g/L de sel) à 0°C</b>						
$^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$	$^{21}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$	$^{132}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$
3,19E-02	3,80E-04	295,5	4,23E-02	2,96E-03	0,305	0,983
<b>Rapports isotopiques dans l'eau de fond de la station 21 (25,22 g/L de sel et 5,79°C)</b>						
$^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$	$^{21}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$	$^{132}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$
3,49E-02	4,07E-04	295,5	4,08E-02	2,78E-03	0,305	0,983
<b>Concentrations des gaz en solution dans l'eau de mer (35 g/L de sel) à l'équilibre avec l'air à 0°C</b>						
$^4\text{He}$	$^{21}\text{Ne}$	$^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}$	$^{132}\text{Xe}$	
ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	
4,17E-08	4,96E-10	1,30E-06	3,86E-04	5,52E-08	3,87E-09	
<b>Concentrations des gaz en solution dans l'eau de fond de la station 21 (25,22 g/L de sel et 5,79°C)</b>						
$^4\text{He}$	$^{21}\text{Ne}$	$^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}$	$^{132}\text{Xe}$	
ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	ccSTP/ccfluide	
4,27E-08	4,97E-10	1,22E-06	3,62E-04	4,98E-08	3,39E-09	

Tableau 1.1 : Concentrations des isotopes et rapports isotopiques des gaz rares dans l'eau de mer, l'eau de fond de la station 21 et dans l'air calculés selon les paramètres de Smith et Kennedy (1983). La station 20 est omise car les concentrations et rapports varient de moins de 1% par rapport aux concentrations et rapports de la station 21.

Sample <sup>a</sup>	Site	Depth (m)	$^4\text{He}/^3\text{He}$ $\times 10^{-6}$	$^3\text{He}$ cc STP/g $\times 10^{14c}$	He cc STP/g $\times 10^{8c}$	Ne cc STP/g $\times 10^{8c}$	Ar cc STP/g $\times 10^{4c}$	Kr cc STP/g $\times 10^{8c}$
P-5	148	209	$1.43 \pm 0.05$	3.39	4.85	5.44	0.99	2.40
P-4	148	246	$1.51 \pm 0.06$	3.90	5.88	5.18	0.95	2.27
P-10	149	17	$1.08 \pm 0.03$	2.39	2.58	5.70	1.64	2.98
P-13 (I)	149	17	$0.98 \pm 0.03$	2.65	2.60	6.49	1.54	5.06
P-2 (II)	149	17	$0.93 \pm 0.03$	2.50	2.33	5.41	1.18	3.17
P-14	149	78	$0.90 \pm 0.03$	3.56	3.20	5.74	0.97	2.88
P-9	149	173	$0.79 \pm 0.02$	3.00	2.38	3.53	0.33	0.49
P-1	149	254	$0.81 \pm 0.02$	3.76	3.04	5.54	0.61	1.03
P-11	149	301	$0.85 \pm 0.03$	4.24	3.59	5.81	0.76	1.79
P-6	149	354	$0.91 \pm 0.03$	4.27	3.87	6.21	0.88	2.07
P-3 (I)	150	91	$0.91 \pm 0.02$	5.35	4.87	9.66	1.52	3.61
P-7 (II)	150	91	$0.89 \pm 0.04$	4.85	4.29	8.87	1.37	4.57
P-12	150	91	$0.75 \pm 0.02$	4.60	3.45	7.10	0.91	2.40
P-8	150	113	$0.72 \pm 0.03$	2.31	1.65	2.49	0.79	2.15
Solubility Values (4 °C, 35 ‰)				5.40	3.90	17.06	3.44	7.40

Tableau 1.2 : Données de Clarke et al (1973) provenant de stations dans la mer des Caraïbes.

Our sample number	Core-Section	Sub-bottom depth (m)	Type	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ ( $\times 10^{-3}$ )
Nankai Trough					
1	583A-11,CC	54			
2	583D-8-2	123.5	CH <sub>4</sub>	$0.989 \pm 0.036$	2700
3	583D-14,CC	172	CH <sub>4</sub>	$0.989 \pm 0.034$	2400
4	583D-18,CC	220.2	CH <sub>4</sub>	$0.595 \pm 0.028$	950
5	583D-24,CC	278.4	CH <sub>4</sub>	$0.645 \pm 0.018$	1200
6	583D-29,CC	326.6	CH <sub>4</sub>	$0.690 \pm 0.030$	1200
7	583F-2,CC	169.6	CH <sub>4</sub>	$0.386 \pm 0.020$	260
8	583F-7,CC	217.7	CH <sub>4</sub>	$0.779 \pm 0.053$	2300
9	583F-18,CC	323.9	CH <sub>4</sub>	$1.23 \pm 0.02$	2400
Japan Trench					
10	584-8,CC	77	N <sub>2</sub>	$0.330 \pm 0.010$	400
11	584-16,CC	153.7	N <sub>2</sub>	$1.08 \pm 0.03$	2300
12	584-30-5	287	N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	$0.215 \pm 0.008$	50

Tableau 1.3 : Résultats d'analyse des eaux porales des fosses du Japon et de Nankai (Sano et Wakita 1986).

No.	Depth (m)	Location	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$
Ontong-Java Plateau (Site 568)				
SG-1	191.9	0°30'S, 158°30'E	$0.639 \pm 0.013$	4.4
SG-2	240.3		$0.990 \pm 0.020$	0.57
SG-3	261		$0.974 \pm 0.009$	0.52
Chatham Rise (Site 594)				
SG-4	399.5	45°31'S, 174°57'E	$0.439 \pm 0.007$	3.2
SG-5	447.5		$0.568 \pm 0.021$	2.6
SG-6	449.0		$0.536 \pm 0.009$	1.4
SG-7	466.7		$0.549 \pm 0.030$	2.2
SG-8	466.7		$0.503 \pm 0.011$	2.9
SG-9	18.6		$1.26 \pm 0.03$	0.39

Tableau 1.4 : Données isotopiques et position des stations d'échantillonnage venant de Wakita et al.(1986).

Sample	z	He	Ne	Ar	Kr	Xe	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne/ <sup>22</sup> Ne	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar
	(cm)	(10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> STP/g)	(10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> STP/g)	(10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> STP/g)	(10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> STP/g)	(10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> STP/g)	(10 <sup>-4</sup> )		
Lake Zug, 116 m water depth									
Zeq <sup>c</sup>		4.65	2.07	4.29	1.04	1.57	1.36	9.780	295.8
Z01	15	4.7	1.92	4.13	1.02	1.51	2.82	9.783	295.6
Z02	15	5.0	1.98	4.10	0.99	1.55	— <sup>b</sup>	9.777	295.0
Z03	40	4.6	1.88	4.06	0.99	1.50	—	9.792	294.7
Z04	40	—	—	4.08	0.99	1.55	—	—	296.1
Z05	40	4.4	1.80	3.95	0.97	1.48	2.83	9.809	296.4
Z06	80	4.9	1.91	4.15	1.00	1.56	2.78	9.784	295.8
Z07	100	5.6	2.13	4.19	0.99	1.58	2.80	9.798	295.7
Z08	100	—	—	4.22	1.02	1.56	—	9.798	296.3
Z09	100	5.8	2.26	4.39	1.05	1.57	2.88	9.809	296.6
Küssnacht Basin, 12 m water depth									
KW12eq <sup>c</sup>		4.44	1.93	3.72	0.890	1.28	1.36	9.780	295.8
KW12m <sup>b</sup>		4.61	1.89	3.62	0.850	1.24	1.32	9.786	295.6
K01	24	4.9	1.91	3.83	0.925	1.48	1.35	9.802	295.6
K02	24	5.3	1.83	4.07	1.01	1.63	1.36	9.788	295.7
K03	44	—	—	3.75	0.93	1.50	—	—	296.2
K04	44	—	—	4.02	0.97	1.56	—	—	296.1
K05	64	5.5	1.79	3.87	0.92	1.48	1.81	9.797	295.6
K06	64	5.4	1.84	3.97	0.94	1.50	1.74	9.786	295.7
Küssnacht Basin, 71.5 m water depth									
KW71.5eq <sup>c</sup>		4.53	2.02	4.13	1.00	1.50	1.36	9.780	295.8
KW71.5m <sup>b</sup>		4.74	2.02	4.02	0.967	1.42	1.34	9.785	295.5
K07	31	5.3	1.81	4.12	0.991	1.71	2.23	9.798	295.1
K08	31	—	—	—	—	1.68	—	—	—
K09	51	—	—	4.21	1.01	1.73	—	—	295.9
K10	51	5.0	1.89	3.97	0.97	1.65	2.40	9.801	295.5
K11	71	6.0	1.87	4.16	1.04	1.81	1.90	9.783	296.0
K12	71	5.2	1.90	4.02	0.99	1.67	2.65	9.786	296.0
Uncertainty <sup>a</sup>		4.0%	2.1%	2.3%	2.2%	2.5%	9.0%	0.06%	0.13%

Tableau 1.5 : Concentrations des gaz rares et rapport isotopiques des échantillons de Brennwald et al. (2003)

	T <sub>Ar</sub>	T <sub>Kr</sub>	T <sub>Xe</sub>	T <sub>mean</sub>	T <sub>min</sub>	T <sub>max</sub>
12 m	7.4 ± 1.3	6.9 ± 0.4	4.7 ± 1.1	9.5	4.8	14.3
71.5 m	5.6 ± 0.9	5.4 ± 0.7	2.7 ± 1.9	5.2	4.7	5.6

Tableau 1.6 : Températures déterminées à partir des concentrations de gaz rares dans l'eau porale comparées aux mesures minimales, maximales et moyenne de température actuelles à l'aide d'un thermomètre. (Brennwald, 2003)

Sample	Depth (m)	Corrected $^4\text{He}$ ( $10^{-8}$ cc/g)	$\sigma$ ( $10^{-8}$ cc/g)	Correction (%)	Corrected $^3\text{He}$ ( $10^{-14}$ cc/g)	$\sigma$ ( $10^{-14}$ cc/g)	Correction (%)	$^{20}\text{Ne}$ ( $10^{-7}$ cc/g)	Corrected R/Ra <sup>b</sup>
<i>KZR33- Astrid</i>									
3-4	3.99	14.17	0.27	0.6	6.15	0.24	2.00	1.65	0.31
5-6	5.99	17.88	0.29	-	6.17	0.13	-	1.56	0.25
7-8	8.01	20.62	0.49	22.5	6.38	0.44	56.50	3.49	0.22
9-10	10.01	28.33	0.49	1.0	5.86	0.25	6.60	1.71	0.15
<i>KZR37- Regab 2 km W</i>									
S-1	0.91	5.51	0.16	0.1	6.03	0.23	0.10	1.62	0.79
2-3	2.73	6.57	0.11	-	6.68	0.15	-	1.55	0.74
3-4	3.91	7.30	0.18	2.0	6.17	0.23	3.20	1.66	0.61
4-5	4.89	8.10	0.14	-	6.46	0.14	-	1.61	0.58
5-6	5.89	8.25	0.20	5.5	5.65	0.25	10.50	1.77	0.50
6-7	6.89	9.22	0.21	0.4	6.37	0.24	0.80	1.63	0.50
7-8	7.89	9.72	0.16	-	6.27	0.14	-	1.58	0.47
8-9	8.89	10.19	0.22	1.4	6.15	0.25	3.20	1.66	0.44
9-10	9.58	11.16	0.24	1.7	5.94	0.25	4.40	1.68	0.39
11-12	11.58	13.35	0.27	3.4	5.87	0.24	10.10	1.77	0.32
12-13	12.58	14.41	0.24	-	6.21	0.14	-	1.61	0.31
<i>KZR38- Regab 1 km W</i>									
1-2	2	6.83	0.19	6.5	6.08	0.25	9.80	1.77	0.64
2-3	3	8.22	0.25	0.6	6.15	0.21	1.10	1.63	0.54
4-5	5	9.28	0.22	6.6	5.32	0.23	14.60	1.83	0.42
5-6	6	10.53	0.18	-	6.43	0.15	-	-	0.44
7-8	8	12.15	0.25	1.2	6.38	0.20	3.10	1.67	0.38
8-9	9	12.72	0.26	2.4	6.15	0.20	6.60	1.72	0.35
9-10	10	14.16	0.28	1.4	6.25	0.19	4.20	1.68	0.32
10-11	11	15.44	0.29	0.8	6.36	0.20	2.60	1.66	0.30
11-12	12	17.72	0.45	-	6.74	0.15	-	1.57	0.28
<i>KZR40- Regab Inside</i>									
1-2	1.78	9.04	0.15	-	6.15	0.13	-	1.59	0.49
2-3	2.63	15.68	0.30	1.1	6.08	0.24	3.90	1.67	0.28
3-4	3.59	24.02	0.43	1.5	6.42	0.24	7.20	1.73	0.19
5-6	5.42	34.22	0.59	1.2	6.54	0.26	8.00	1.75	0.14
7-8	7.19	44.58	0.77	0.1	6.75	0.24	1.30	1.64	0.11
8-9	8.07	52.86	0.91	1.9	6.30	0.27	18.10	1.93	0.09
WOCE	-	4.12			5.90			1.62	1.03

Tableau 1.7 : Résultats de l'analyse des échantillons de Chaduteau et al. (2009).

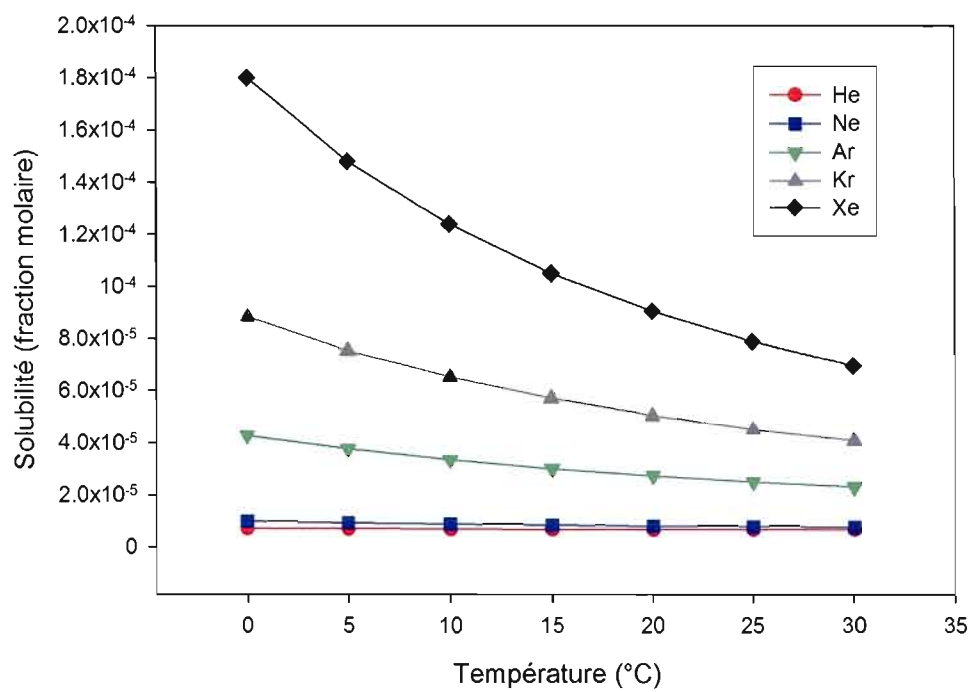


Figure 1.1 : Solubilité des gaz rares, dans l'eau douce, en fonction de la température.



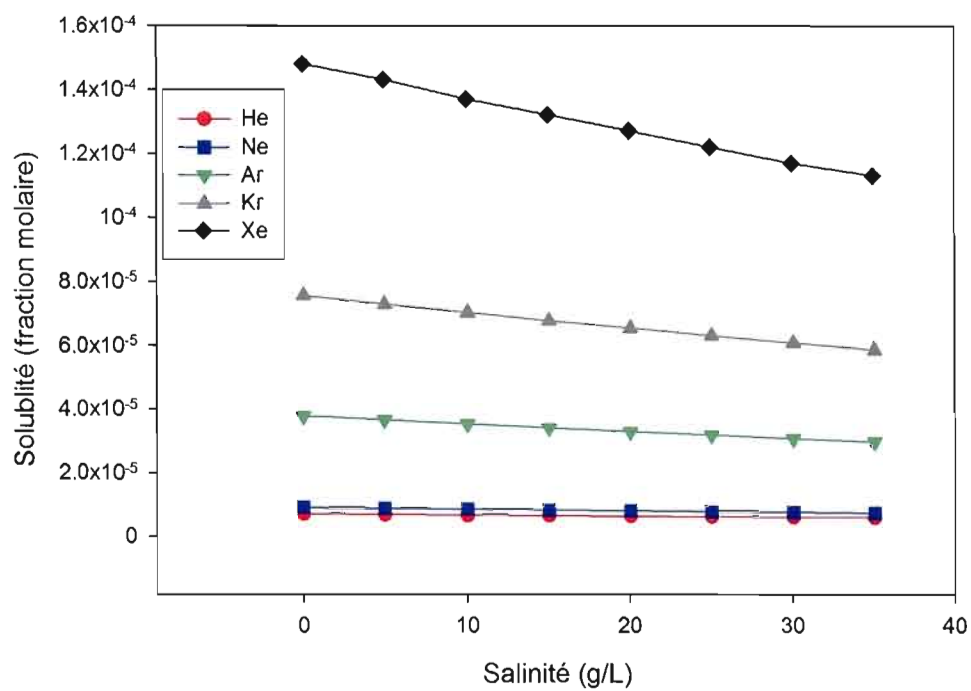


Figure 1.2 : Solubilité des gaz rares, dans l'eau à 5°C, en fonction de la salinité.

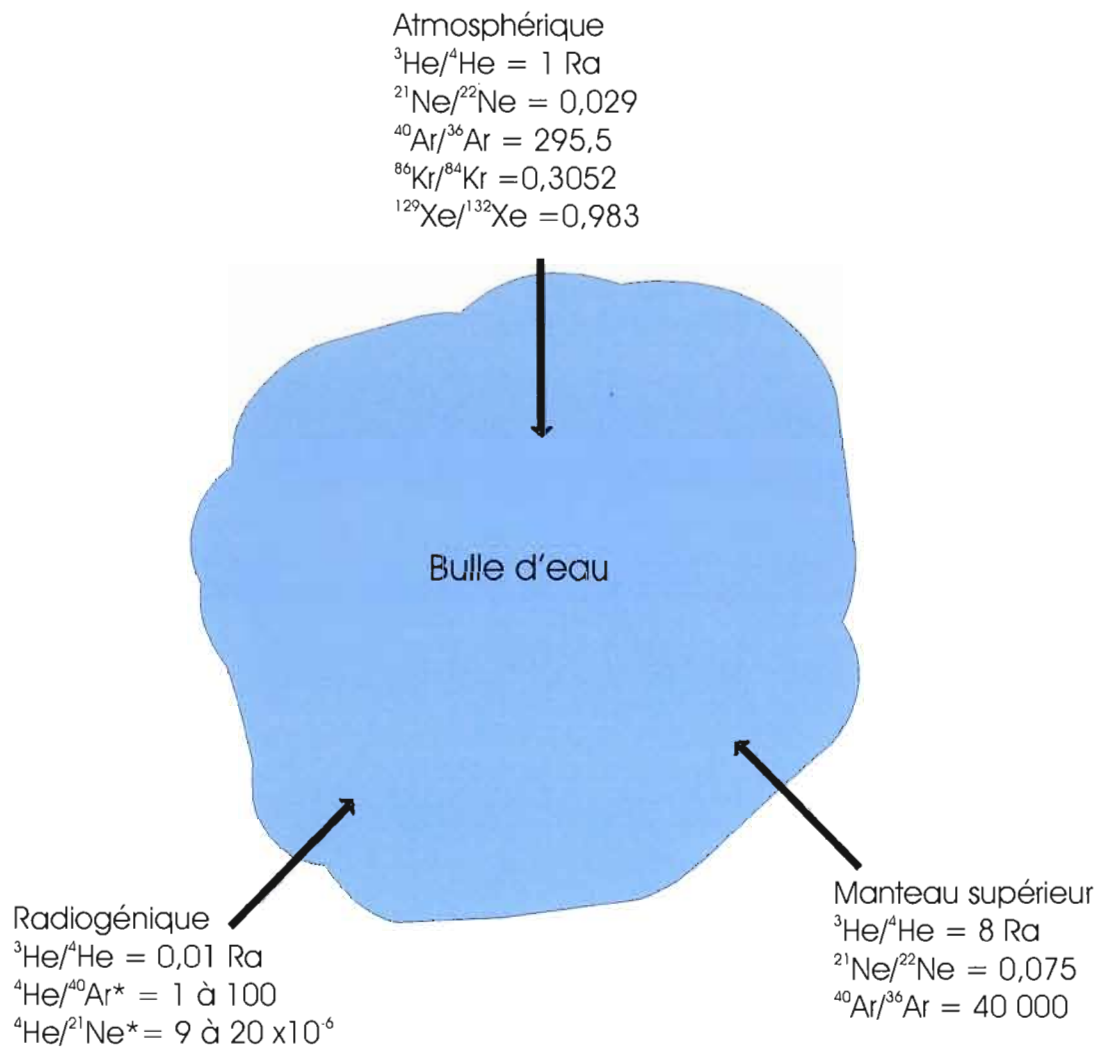


Figure 1.3 : Sources des gaz rares dans l'eau porale.

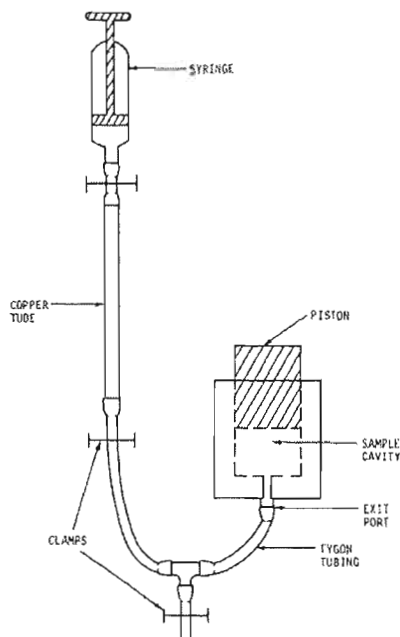


Figure 1.4 : Système d'échantillonnage des eaux porales pour les gaz rares de Clarke et al. (1973)

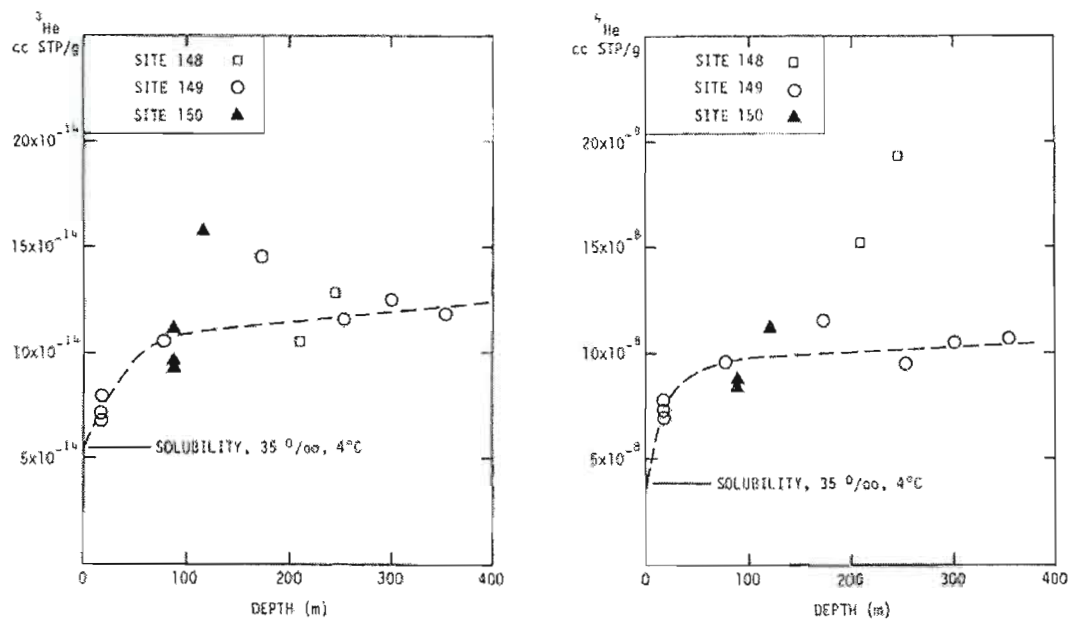


Figure 1.5 : Profil d'hélium en ccSTP/g en fonction de la profondeur. La courbe en traits est un profil de concentration idéal en passant par les points de la station 149 (Clarke et al., 1973).

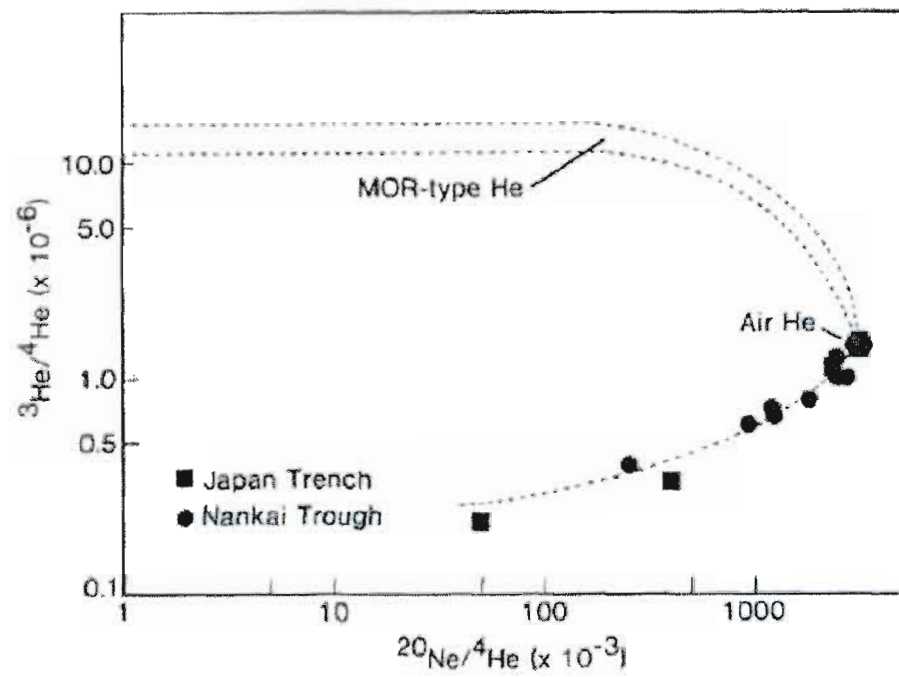


Figure 1.6 : Courbes de mélange entre trois composantes (atmosphère, manteau supérieur et croûte ou source radiogénique) et résultats d'analyse du leg 87 DSDP (Sano et Wakita, 1986).

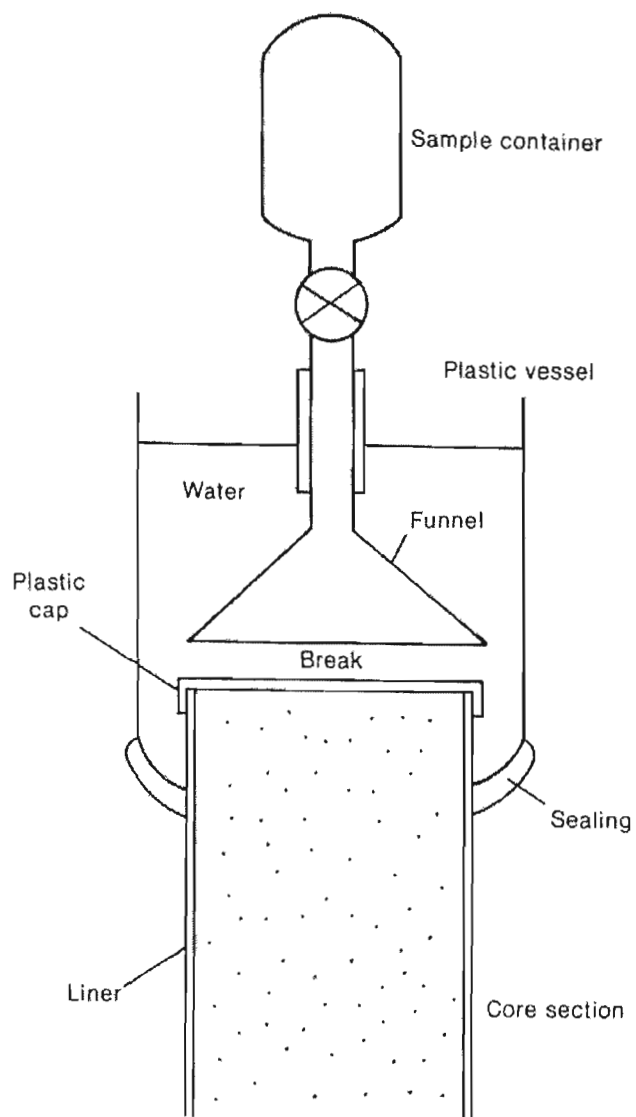


Figure 1.7 : Système d'échantillonnage de Wakita et al. (1986) utilisé lors du DSDP leg 89 et 90.

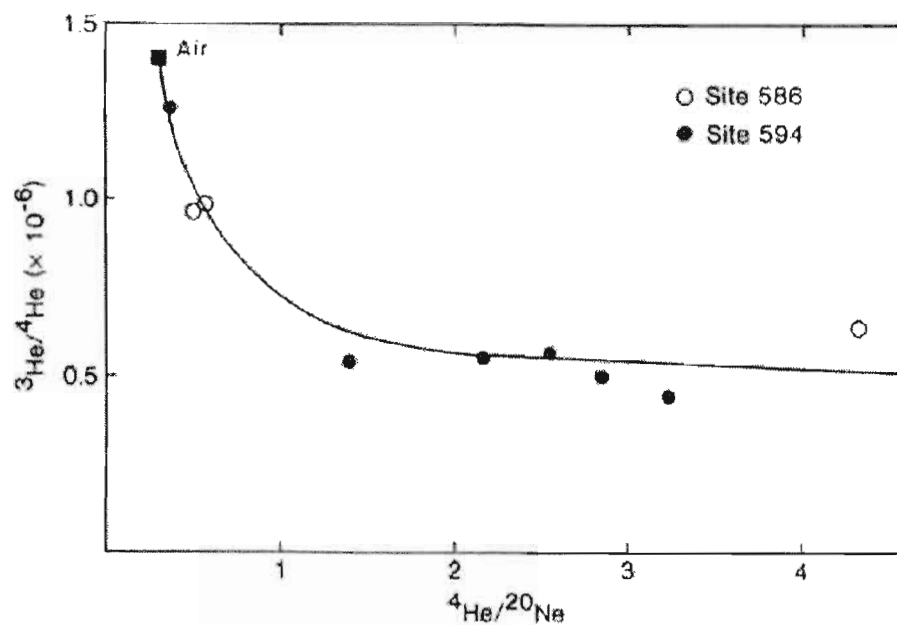


Figure 1.8 : Graphique représentant les données isotopiques des gaz rares en solution dans les eaux porales (Wakita et al. 1986). Les points tombent sur une courbe de mélange entre l'air et un pôle radiogénique.

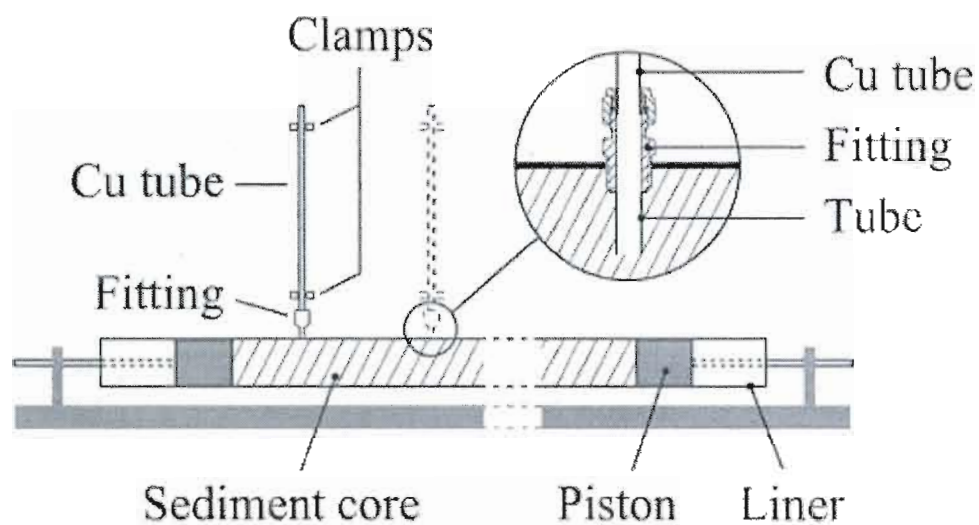


Figure 1.9 : Système d'échantillonnage des eaux porales de Brennwald et al. (2003)

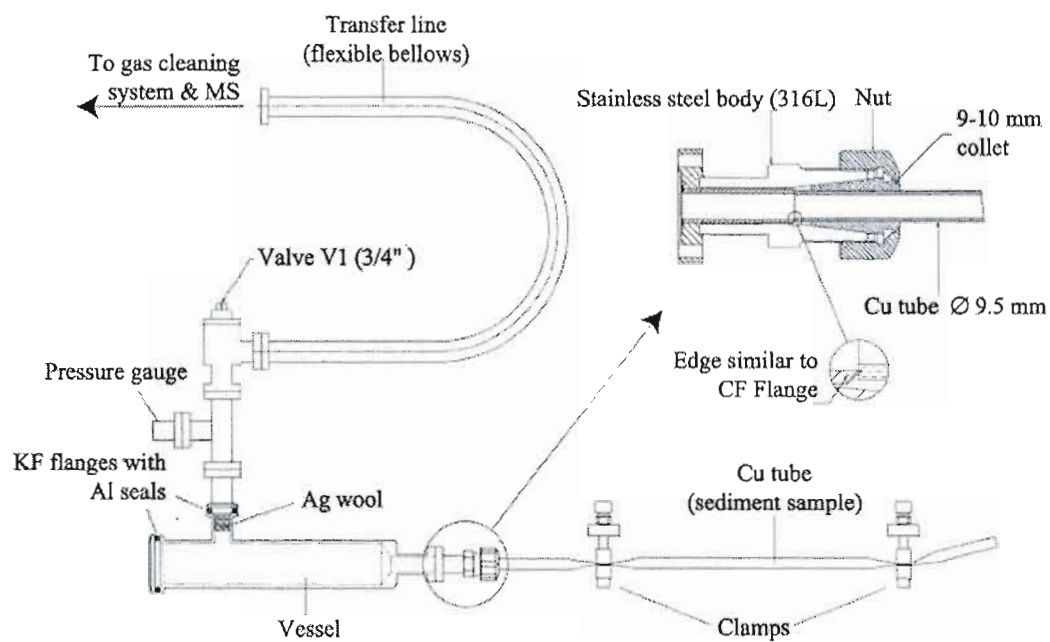


Figure 1.10 : Système d'extraction du sédiment au laboratoire de Brennwald et al. (2003)

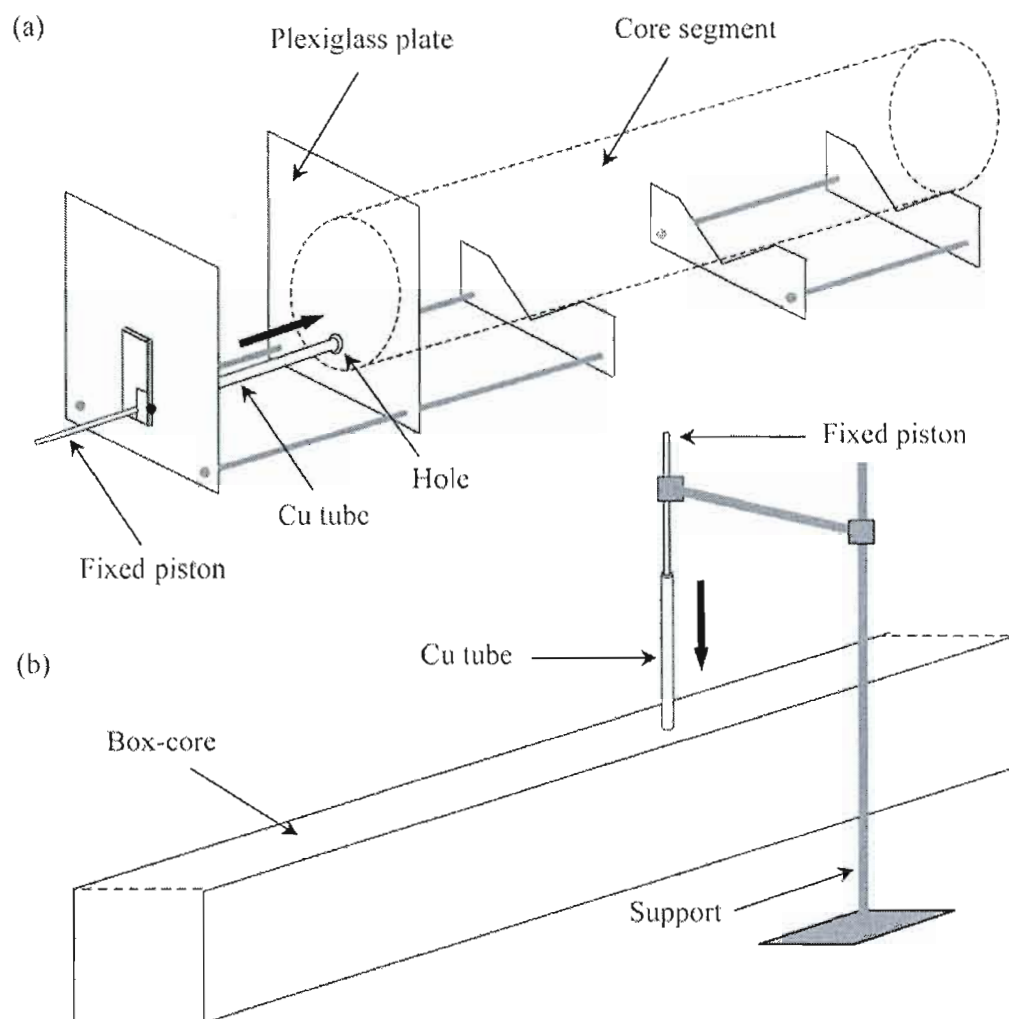


Figure 1.11 : Système d'échantillonnage du CEA. Chaduteau (2007)



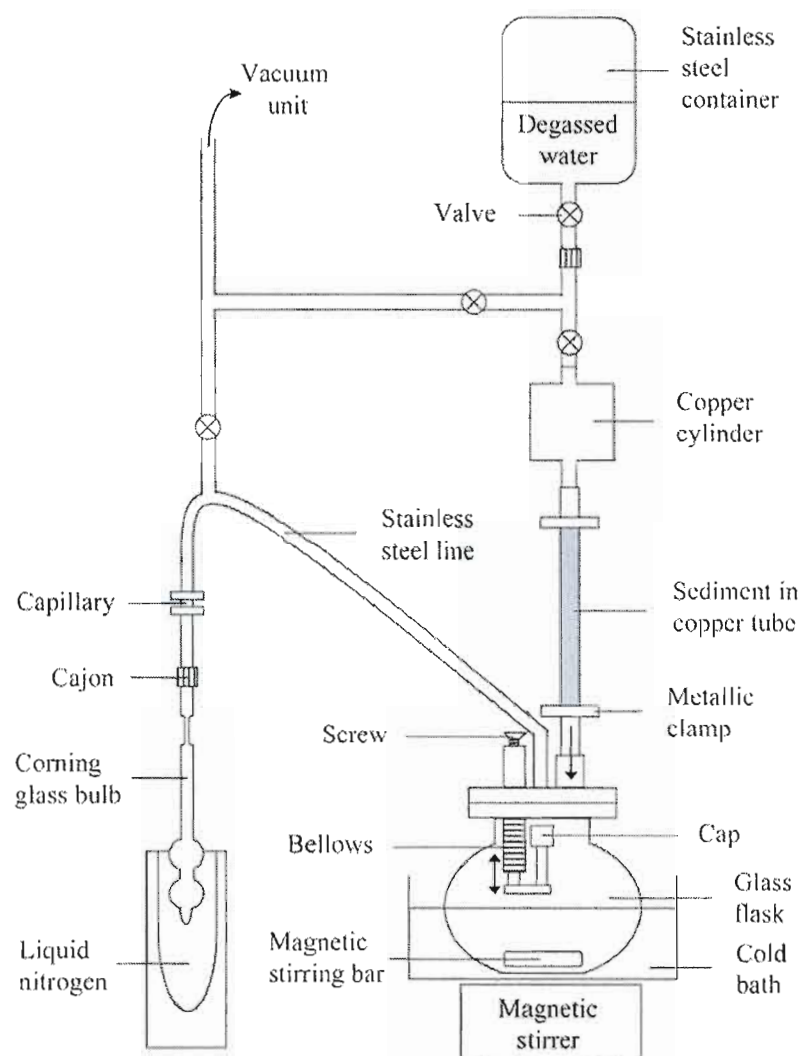


Figure 1.12 : Système d'extraction du sédiment du CEA. Chaduteau et al. (2007)

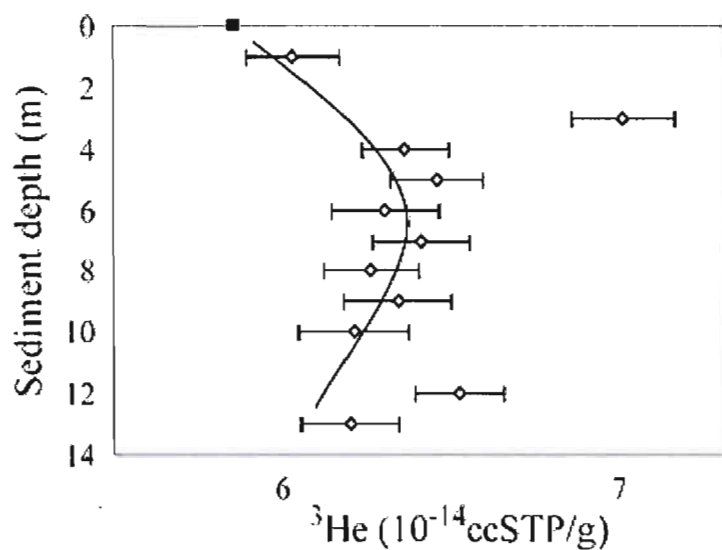


Figure 1.13 : Profil de concentration de  $^3\text{He}$  dans des sédiments provenant de la carotte KZR37 de Chaduteau et al. (2007).

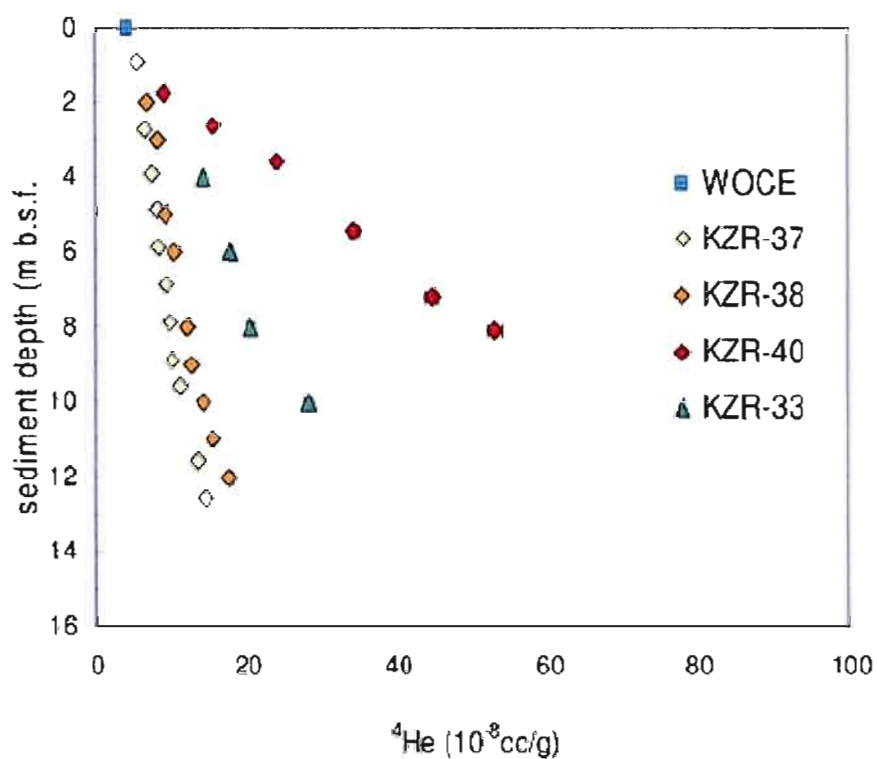


Figure 1.14 : Profils de concentration du  $^4\text{He}$  en fonction de la profondeur des carottes KZR-37, KZR-38, KZR-40 et KZR-33 de Chaduteau et al. (2009).

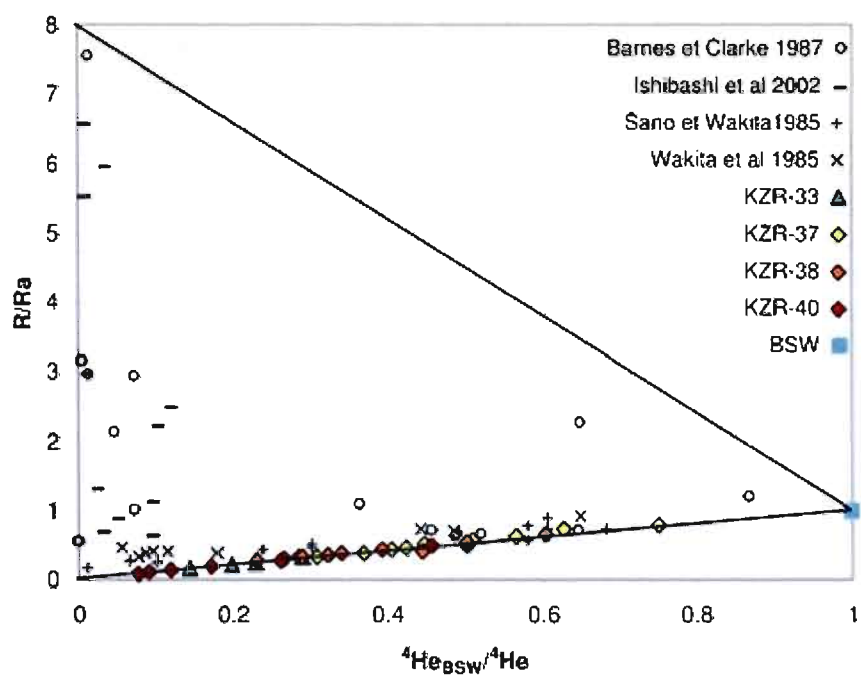


Figure 1.15 : Diagramme de mélange. Les échantillons analysés tombent sur la droite de mélange du bas (radiogénique-eau de fond) et non celle du haut (manteau supérieur-air) (Chaduteau et al, 2009).

## **CHAPITRE II**

### **METHODES ANALYTIQUES**

Une partie importante de ce projet de maîtrise peut se résumer en ces points 1) un nouveau système pour échantillonner les gaz rares dans les eaux porales ; 2) une méthode pour extraire les gaz rares de l'eau porale en évitant toute contamination avec l'atmosphère ; et 3) développer les procédures pour l'analyse isotopique des gaz rares, en utilisant les nouvelles installations au Laboratoire des Gaz Rares du GEOTOP.

#### **2.1 Système d'échantillonnage des sédiments**

Lors de la mission à bord du CORIOLIS II en mai 2007, nous avons eu la possibilité d'échantillonner la colonne d'eau et les sédiments de l'Estuaire par plusieurs méthodes. Afin de réduire la contamination des sédiments échantillonnés, il a été décidé d'utiliser le carottier multiprise du CORIOLIS II (Fig. 2.1) afin d'obtenir nos propres échantillons. La méthode du carottier boîte ne peut convenir à nos fins car il permet la pénétration de l'air dans le sédiment et ne nous permet pas d'échantillonner à des profondeurs préétablies dans la carotte.

Le carottier multiprise du CORIOLIS II est un système qui permet la collecte de plusieurs carottes courtes de sédiments. Une fois qu'il atteint le fond, des poids en plomb (environ 150 kg) permettent à la section centrale (ce qui n'est pas en jaune sur la photo de la figure 2.1) de pénétrer dans le sédiment. Une fois les tubes remplis, une plaque se glisse en dessous des tubes afin de retenir le sédiment lors de la remontée à bord. Le haut est scellé à l'aide de joints en caoutchouc et d'une plaque de plastique. Les tubes, en acrylique, font 2 pieds (60,96 cm) de longueur (Fig. 2.2). Ils ont un diamètre externe de 4 1/8 (10,48 cm). Pour permettre de faire des trous filetés et avoir une certaine robustesse de la structure pour connecter les échantillonneurs, nous avons choisi une épaisseur de 3/8" (0,95 cm), le double de l'épaisseur normalement utilisé par le carottiers du CORIOLIS. Ce choix s'est relevé judicieux car nous n'avons pas subi de cassures, tandis que les autres équipes travaillant sur les eaux porales pour l'azote et la matière organique ont cassé la moitié des tubes à leur

disposition pendant la mission. Afin de préserver l'intégrité du plastique utilisé, le tube a été tourné de 90° entre chaque trou. Ensuite, ces trous ont été filetés à l'aide d'un fileteur de ¼" NPT (0,635 cm). Un anneau a été soudé à 14,3 cm à partir du haut du tube afin de pouvoir le barrer en place sur le carottier. (Fig. 2.3). Nous avons deux modèles de tube (Fig. 2.3; à gauche).

Les deux types de tubes diffèrent par la profondeur des trous qui servent à l'échantillonnage. (Tableau 1). Sur le premier modèle de tube, le trou #7 est inutile car, la majorité du temps, il donne accès à l'eau sus-jacente au sédiment ou au sédiment près de l'interface eau/sédiment. Ce sédiment de surface est contaminé par l'atmosphère (Figs. 2.3 et 2.4). Lors de la conception des nouveaux tubes, on a déterminé qu'un trou au dessus de l'anneau externe était inutile. Nous avons aussi décidé d'obtenir une meilleure résolution d'échantillonnage et donc, nous avons réduit la distance entre chaque trou tout en maintenant la rotation de 90°. Nous avons demandé, au machiniste, un espacement de 6 cm et de 3 cm entre chaque trou sur les anciens et nouveaux tubes respectivement (Fig. 2.3). Le machiniste semble avoir eu des difficultés à maintenir un espacement stable et plus court. La partie inférieure du tube est affûtée afin de faciliter la pénétration dans le sédiment (Fig. 2.4; à gauche). Il n'a pas été possible d'échantillonner avec les nouveaux tubes par manque de temps. De plus, nous n'avions pas accès à une autre mission océanographique.

## 2.2 Échantillonnage à l'aide du carottier multiprise et protection du sédiment

Afin de prévenir la contamination du sédiment par l'air, les trous sont scellés à l'aide de bouchons de ¼"NPT (0,635 cm) en laiton avant d'être envoyés au fond (Fig. 2.5). Ces bouchons ont été raccourcis afin d'avoir la même longueur que l'épaisseur des tubes.

À l'arrivée sur le pont du navire, les sédiments doivent être isolés de l'atmosphère. Dans ce but et aussi pour permettre la compression du sédiment qui servira à échantillonner les eaux porales, on installe des pistons à la base et en haut du tube (Fig. 2.3; à droite). Le piston supérieur est maintenu en place à l'aide d'une plaque de métal lors de la compression. Seul le piston inférieur se déplacera (Fig. 2.3; à droite).

Les pistons ont été machinés à partir de tiges de PVC et on se sert de joints circulaires en teflon pour assurer l'étanchéité (Daemar, O-Rings, size -234, 3 ¼" (8,26 cm)) (Fig. 2.6; à gauche). Le diamètre interne du tube n'est pas exactement 3 ⅜" (8,57 cm) tout comme ceux des joints. Enfin, en étirant légèrement les joints, leur diamètre permet de former un sceau étanche. Le piston supérieur possède un petit trou d'environ 1mm sur son côté inférieur (Fig. 2.6; centre) pour permettre de libérer la pression entre chaque échantillon lors de la compression. Le côté supérieur de ce piston possède un filet ¼" NPT (0,635 cm) et est connecté à une valve (B-4P4T4 de Swagelok) (Fig. 2.6; à droite). On utilise un adaptateur mâle-mâle pour connecter le piston à la valve. Une grille en polypropylène (Gelman polypropylene, 10 µm, produit # 61753) empêche l'obstruction du petit trou par les sédiments fins. Le piston inférieur n'est pas troué.

## 2.3. Échantillonnage de l'eau porale et des sédiments

Une fois les tubes récupérés et amenés à l'intérieur du navire, le tout est installé sur le montage que l'on voit à la Figure 2.7 (à gauche). Le montage permet de fixer le tube sur deux

plaques métalliques et rend possible la compression du sédiment à l'aide d'un cric. Le cric pousse le piston inférieur (Fig. 2.7; à droite).

Les bouchons sont enlevés un par un et les tubes de cuivre sont connectés au tube d'acrylique. Les sédiments seront conservés dans des tubes de cuivre de 3/8" (0,95 cm). Weiss (1968) avait déjà démontré que les gaz rares, contenus dans des tubes en cuivre, soudés aux extrémités à froid par des mâchoires sont parfaitement étanches pour plusieurs années. Cette méthode d'échantillonnage, communément utilisée par les équipes qui oeuvrent dans le domaine des gaz rares pour les fluides, s'est démontrée valide aussi pour les sédiments (Brennwald et al., 2003). Chaduteau et al. (2007) a étudié la diffusion de l'hélium à travers les mâchoires qui pourraient fuir pour la présence des grains de sédiments emprisonnés lors de la fermeture. Chaduteau et al. (2007) a démontré ainsi que la diffusion de l'hélium à travers la mâchoire, est de  $1,5 \times 10^{-11}$  ccSTP/atm/s en moyenne (sur 2 tubes) et donc le système reste suffisamment étanche pour la préservation des échantillons d'eau porale et de sédiments pour plusieurs mois d'entreposage (Fig. 3.5).

Généralement, nous avons utilisé des tubes de cuivre de 35 cm de longueur ce qui nous laisse environ 20 cm d'échantillon entre les mâchoires qui scellent l'échantillon. Nous avons utilisé des mâchoires sans leur support habituel ce qui permet de réduire le poids supporté par les filets d'acrylique (Fig. 2.8). Malheureusement, ce compromis nous a empêché de bien tenir les mâchoires ce qui avait tendance à tordre le tube de cuivre lors de sa fermeture. Pour les prochaines missions, une clé ajustable a été achetée afin de mieux tenir les mâchoires lors de la fermeture.

Pour connecter les tubes de cuivre au tube d'acrylique, nous nous sommes servi d'un adaptateur tube 3/8" (0,95 cm) à 1/4" NPT (0,635 cm) (RK-03920 de Cole-Parmer). Cet adaptateur étant discontinué, il peut être remplacé par un produit équivalent de Swagelok (B-600-1-4) (Fig. 2.9). Les adaptateurs Cole-Parmer utilisent les mêmes férules que les adaptateurs Swagelok. Nous avons ajouté du ruban de téflon sur les filets NPT afin de

prévenir des dommages sur le filet en acrylique. Le ruban nous donne aussi un sceau plus étanche.

En Fig. 2.10, deux images du tube d'acrylique sont présentées. L'une avant l'échantillonnage et l'une après. Les sédiments sont comprimés et s'écoulent à travers le tube de cuivre ce qui expulse l'air. Une partie des sédiments sera sacrifiée afin de ne pas avoir de contamination. Ce sont des sédiments près de l'interface eau/sédiment. Ces sédiments sont très riches en eau et s'écoulent facilement comme de la pâte dentifrice. Par après, on ferme la mâchoire extérieure. Tout en gardant une pression continue, on ferme aussi la mâchoire interne. La procédure est répétée pour chaque trou en commençant par les trous du bas.



## 2.4 Extraction des gaz rares en laboratoire

Une fois les tubes en cuivre ramenés au laboratoire nous devons procéder à l'extraction des gaz de l'eau porale tout en évitant leur contamination par l'air. Les tubes de cuivre sont connectés à la ligne à l'aide d'un adaptateur tube 3/8" à flange CF-133. Afin d'assurer l'étanchéité, un joint en Viton<sup>®</sup> est utilisé. Cet adaptateur est connecté à une croix, un ballon en pyrex de 2 L, une gauge Pirani et un système de pipettes calibrées. Ce système d'extraction est connecté à la ligne de purification (le tout étant détaillé dans la figure 2.11). Une fois le tout installé, le montage est pompé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. La ligne de purification et le système d'extraction sont chauffés à l'aide de rubans chauffants ce qui permet de retirer les molécules indésirables des parois d'acier et de pyrex du montage.

Lorsque le vide est suffisant (environ  $1 \times 10^{-7}$  mbar à froid), le système d'extraction est isolé. La mâchoire la plus rapprochée du système est ouverte et la partie écrasée du tube est ouverte. Ensuite, afin de faciliter l'extraction du sédiment, le tube est chauffé à l'aide d'un pistolet chauffant. Ceci provoque une augmentation de la pression de vapeur et l'expulsion violente des sédiments. Cette méthode peut causer la libération d'isotopes radiogéniques des gaz rares ( $^4\text{He}$  et  $^{40}\text{Ar}$ ) produits dans les sédiments et contenus dans les grains de sédiments.

Une fois les sédiments expulsés et les gaz équilibrés dans le ballon, des volumes connus de gaz sont envoyés vers le système de purification afin de pouvoir les purifier et analyser.

## 2.5 Purification des gaz rares en laboratoire

La purification a pour but d'enlever tous les composés réactifs dans l'échantillon gazeux afin de ne préserver que les composés non-réactifs. Comme les gaz rares sont inertes, ils seront conservés après cette purification. Il y a trois raisons pour effectuer cette procédure.

Premièrement, on désire retirer les composés réactifs car certains parmi eux ont des masses isobariques avec certains isotopes des gaz rares. Nous pouvons noter quelques exemples comme le benzène ( $C_6H_6$ ) qui a une masse de 78 unités de masse atomique (u.m.a.) comme le  $^{78}Kr$  ou encore le  $^{44}CO_2^{++}$  (doublement ionisé) qui interfère avec le  $^{22}Ne$ . Deuxièmement, d'autres composés peuvent avoir des effets dommageables sur le spectromètre de masse. L'eau et l'oxygène sont particulièrement dommageables par leur propriété oxydante sur le filament qui permet l'ionisation des composés (Kirshenbaum, 1951). Troisièmement, l'analyseur doit fonctionner à de très faibles pressions. La destruction des composés réactifs permet d'abaisser la pression dans le système.

Le système de purification (Fig. 2.11) utilise des « getters » pour purifier les gaz. Ces getters sont des métaux ou alliages qui réagissent avec les gaz réactifs lorsqu'ils sont chauffés à l'aide de fours et forment des composés stables comme des nitrures de Ti (réaction entre oxydes de Ti et  $N_2$ ). Les molécules de gaz deviennent donc partie du réseau cristallin du métal utilisé par le getter (Fig. 2.12). Nous utilisons un alliage de fer-vanadium-zirconium (St-707; SAES® Getters) et des pellets de titane, sous forme métallique, pur à 99,8%. Le premier est maintenu à 250°C et le second à 650°C pendant dix minutes. Ensuite, les fours sont retirés afin de ramener leur température à celle de la pièce. Ceci a pour effet de faciliter le piégeage de l'hydrogène. Il est important de baisser la pression partielle (voir aussi les volumes de la ligne de purification dans le tableau 2.2) de l'hydrogène dans le système car les molécules  $H_2$  peuvent causer des interférences lors de la mesure de l'hélium. De plus, comme le signal mesuré par le spectromètre dépend de la pression d'un gaz, on évite une surpression causée par l'augmentation de l'énergie du gaz ( $PV = nRT$ ).

### 2.5.1 Corrections sur les masses du néon

Malgré toute la purification, il restera toujours du  $\text{CO}_2$  produit par le filament utilisé pour ioniser les gaz dans l'analyseur ( $^{44}\text{CO}_2^{++}$  interfère avec  $^{22}\text{Ne}$ ). De plus, la double excitation de  $^{40}\text{Ar}$  ( $^{40}\text{Ar}^{++}$ ) va être interprétée par l'analyseur comme une masse de 20 ce qui interfère avec la lecture du  $^{20}\text{Ne}$ . Afin de corriger le problème dû à l'argon, nous séparerons les masses légères (He et Ne) des masses lourdes (Ar, Kr, Xe) à l'aide d'un filtre poreux (0.5  $\mu\text{m}$ ; Swagelok) en acier inoxydable refroidit par de l'azote liquide. L'analyse du Ne se fera donc en présence de très peu d'Ar. À la fin de l'analyse des masses lourdes, on utilisera une procédure nommée « double charge » qui mesurera les masses 20, 22, 40 et 44. Sachant que le Ne est absent, les courants mesurés sur 20 et sur 22 sont le résultat des doubles excitations de  $^{40}\text{Ar}$  et  $^{44}\text{CO}_2$ . Lors de l'analyse des masses légères, les courants ioniques sur les masses 40 et 44 seront mesurés. Par une simple règle de trois, il nous est possible de retrouver les quantités réelles de  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{22}\text{Ne}$ .

## 2.6 Fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS)

Les isotopes majeurs des gaz rares extraits des eaux porales ont été analysés par spectrométrie de masse quadripolaire. Le spectromètre de masse est un analyseur permettant la séparation de composés selon leur masse. Lorsque le mot masse est utilisé, (à laquelle on assigne un nombre de masses atomiques), il faut en fait comprendre que c'est le rapport de la masse atomique (ou la masse de la molécule selon le cas) divisé par le nombre de degrés d'ionisation. Ainsi, une molécule de  $^{44}\text{CO}_2$  ayant un degré d'ionisation de 2 ( $^{44}\text{CO}_2^{++}$ ) sera mesurée comme une masse 22.

On retrouve quatre parties fondamentales dans tout spectromètre de masse. Le premier est le système d'ionisation aussi nommé source. Dans notre cas, un filament en tungstène sous tension (2 kV et 2 mA) bombarde les gaz d'électrons et les ionise. Ensuite, les ions sont envoyés dans un système d'accélération. Il est formé de deux plaques où l'on applique une différence de potentiel. Ce système permet de propulser les ions dans le système de séparation. Le système de séparation classique est un tube recourbé où l'on applique des champs magnétiques variables à l'aide d'un électro-aimant. Les masses sont séparées et forment un spectre suivant la classique loi du magnétisme (Loi de Lorentz):

$$F = Q(E + v \times B) \text{ Éq. 2.1}$$

$$F = ma \text{ Éq. 2.2}$$

$$\left(\frac{m}{Q}\right) \times a = E + v \times B \text{ Éq. 2.3}$$

Où F est la force en Newton, m la masse en kg, Q est la charge électrique de la particule (en Coulomb), v est la vitesse de la particule (en m/s), a l'accélération ( $\text{m/s}^2$ ), E le champ électrique (en Newton par Coulomb) et B est le champ magnétique (en Tesla).

La dernière section consiste en un système de collecteurs qui permet de mesurer le courant ionique formé par le flux de particules ionisées et accélérées. Dans un système classique (Fig. 2.13), on positionne ces collecteurs en fonction de l'endroit où l'aimant dévie les ions selon les masses étudiées.

Le QMS ou « Quadrupole Mass Spectrometer » (Fig. 2.14) diffère principalement dans les deux dernières sections. Le séparateur est d'une nature différente. On utilise quatre tiges où l'on fait passer des courants variables selon la masse désirée. L'ion se mettra à osciller entre les quatre tiges. Il peut entrer en résonance et se rendre jusqu'à l'analyseur s'il est de la masse sélectionnée. S'il n'est pas de la masse sélectionnée, il n'entrera pas en résonance et entrera en collision avec les tiges. Le QMS ne possède qu'un seul collecteur. Ce collecteur ne peut être déplacé. Ainsi, le séparateur sera le seul facteur qui devra être ajusté pour mesurer un courant ionique d'une masse désirée.

Afin de pouvoir étudier des courants ioniques de plus faible intensité, notre collecteur possède un amplificateur de signaux. Lorsqu'un ion entre en collision avec l'amplificateur « *channeltron* », plusieurs électrons seront relâchés. Ces mêmes électrons entreront en collision plus loin dans le « *channeltron* » et causeront l'émission de plusieurs électrons chacun. À la fin de ce système, on retrouve une cage de Faraday qui mesure l'intensité de ce flux d'électrons.

## 2.7 Préparation des standards

Les concentrations et les rapports isotopiques des gaz rares sont obtenus en comparant les signaux lors des analyses de l'échantillon avec ceux d'échantillons de standard pour lesquels les concentrations et rapports isotopiques sont connus. Le standard le plus utilisé est l'atmosphère qui ne montre pas des variations notables aussi bien dans les concentrations que les rapports isotopiques (Nier et al., 1962). Ils existent aussi des standards artificiels enrichis en isotopes de faible quantité comme le  $^3\text{He}$  (HESJ ; Matsuda et al., 2002) pour des analyses d'échantillons du manteau terrestre que contiennent généralement beaucoup de  $^3\text{He}$  par rapport à l'atmosphère terrestre, mais dans nos cas, nous nous attendions à mesurer des rapports isotopiques proches de celle de l'atmosphère et donc nous avons opté pour des standards d'air.

Ces échantillons de standard ont été récoltés au Lac des Castors (Mt Royal) à une altitude de 167 m a.s.l. L'endroit a été choisi car il y avait une borne géodésique il y a quelques années ce qui nous donne une position et altitude exacte. De plus, la position a été confirmée à l'aide d'un appareil GPS. L'échantillon est prélevé au moyen d'une fiole en pyrex munie d'une valve où un vide primaire a été fait préalablement. Pendant le prélèvement, la température, la pression et l'humidité sont mesurées afin de pouvoir corriger et calculer la concentration des gaz rares contenue dans l'atmosphère.

La quantité de gaz rares contenue dans la fiole de pyrex est obtenue en corrigeant la pression partielle des gaz à l'altitude de prélèvement (la pression atmosphérique diminue de 1 mbar chaque 8 m) et l'humidité relative. La pression atmosphérique est mesurée à la station météorologique de l'UQÀM. L'humidité relative et la température sont mesurées à l'aide d'un thermomètre/hydromètre portable. Le facteur de correction en mbar qu'il faut soustraire à la pression mesurée ( $F_{\text{humidex}}$ ) est égal à :

$$F_{\text{humidex}} = \left[ 7,6356^{(0,0517 \cdot T)} \right] \cdot \frac{\text{Humidité (\%)}}{100} \quad \text{Éq. 2.4}$$

où T est la température (en Celsius) mesurée pendant l'échantillonnage.

La fiole de Pyrex est installée sur la ligne d'extraction (Fig. 2.11) et la pression calculée des gaz est comparée à celle mesurée dans la ligne par la gauge Pirani et la gauge Baratron (pirani et gauge BA respectivement à la figure 2.11). L'échantillon d'air est dilué le long de la ligne et purifié par un getter en Ti pur activé à 800°C (1073K) sous forme de grains poreux. Ensuite, les gaz sont purifiés dans un getter constitué de pilules poreuses de 6mm de diamètre de Ti-Zr-Fe (St 707) activées à 400°C (673K). Le gaz est détendu dans les volumes (Fig. 2.11 et Tableau 2.2) compris entre  $V_{\text{éch}}$  et  $V_{\text{pur1}}$  (cette appellation désigne des sections de la ligne à la figure 2.11). Il est ensuite purifié sur le Ti-getter à une température de 650°C (923K) pendant 20 min à température ambiante pour 10 min. Le gaz est successivement détendu jusqu'à  $V_{\text{pur3}}$  (pour obtenir le standard 2; pipette 0.2 cc); purifié pendant 20 min sur GT2 à 250°C (523K) et 10 min à température ambiante. La dilution se poursuit jusqu'au volume  $V_{\text{pur4}}$  et le gaz est purifié dans le getter GT3 pendant 20 minutes à 250°C (523K) et 10 min à température ambiante. Entre chaque étape de dilution, certaines sections peuvent être isolées d'autres afin de « couper » le gaz en plusieurs sections et permettre des pressions encore plus basses de gaz. La succession de dilution et d'isolation varie selon les pressions désirées dans les réservoirs de standards. Selon les cas, il est possible de remplir les deux réservoirs de standard à partir de la même fiole de verre ou bien à partir de fioles différentes. La purification à travers les trois getters sera la même pour les standards et les échantillons.



Les quantités des isotopes de chaque gaz de chaque pipette du réservoir 1 sont rapportées dans le tableau 2.3

## 2.8 Mesures des isotopes

En utilisant les standards décrits dans la section précédente, nous étudions la réponse du spectromètre de masse quadripolaire (QMS) en fonction de la quantité de gaz envoyé. Ainsi, en connaissant la réponse de l'analyseur en fonction de la quantité d'un gaz connu, il nous est possible de déterminer la quantité d'un gaz inconnu selon l'intensité de courant mesuré. Sans cette comparaison à des quantités de gaz connues, les mesures du QMS sont dénuées de sens. Dans la figure 2.15, on peut observer la réponse du QMS en fonction de la pression du  $^{40}\text{Ar}$ . En figure 2.16, on peut voir le rapport isotopique ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ) mesuré en fonction de la pression de  $^{40}\text{Ar}$  dans un standard d'air purifié.

On peut observer une faible corrélation, là où il ne devrait pas y en avoir, entre le rapport isotopique et l'intensité de courant d'un isotope dans la figure 2.16. Plusieurs éléments peuvent contribuer à cette corrélation. Premièrement, la figure compare des intensités de courant et non des quantités de gaz. L'analyseur a une sensibilité différente pour chaque masse ce qui cause une variation du rapport isotopique lorsqu'on regarde que les intensités de courant. Deuxièmement, il y a une abondance de données pour les faibles intensités de  $^{40}\text{Ar}$  par rapport aux fortes intensités. Cette distribution inégale de points peut permettre d'observer une corrélation là où il n'y en a pas.



Ancien tube		Nouveau tube	
# du trou	Distance à partir du bas (cm)	# du trou	Distance à partir du bas (cm)
7	50,7	11	43,5
6	39,8	10	39,3
5	33,8	9	35,9
4	27,8	8	32,1
3	21,8	7	27,9
2	15,7	6	24,0
1	9,7	5	20,5
		4	16,5
		3	12,6
		2	9,0
		1	5,5

Tableau 2.1 : Position des trous dans les anciennes et nouvelles versions des tubes d'échantillonnage.

Section	Volume(mL)	Incertitude	Section	Volume(mL)	Incertitude
Vfin	853	9	Vint	24,8	0,2
Vqms	283	3	Vbar	14,7	0,1
Vpur1	24,1	0,2	STD1	5090	50
Vpur2	24,6	0,2	STD2	5090	50
Vpur3	24,6	0,2	Vpipette1	0,0867	0,0002
Vpur4	24,1	0,2	Vpipette2	0,1735	0,0001
Vturbo	78,1	0,8	Vflask	2350	30
Vba	47,9	0,5	Vdouble	2,37	0,02
Vtrap	20,4	0,2			

Tableau 2.2 : Volumes de la ligne de purification des gaz rares.

Pipette du standard 1	
Isotope	Volume (ccSTP)
$^4\text{He}$	9,60E-12
$^{21}\text{Ne}$	8,99E-14
$^{36}\text{Ar}$	5,76E-11
$^{40}\text{Ar}$	1,70E-08
$^{84}\text{Kr}$	1,19E-12
$^{86}\text{Kr}$	3,61E-13
$^{129}\text{Xe}$	4,21E-14
$^{132}\text{Xe}$	4,29E-14

Tableau 2.3 : Volume des isotopes par pipette de standard atmosphérique utilisée.



Figure 2.1 : Le carottier multiprise du Coriolis II ramené sur le pont, rempli de sédiments.

Tube de carottier vide



Figure 2.2 : À gauche : notre premier tube; Coin supérieur droit : filet de 1/4''NPT; Coin inférieur droit : diamètre et épaisseur.

Schéma des tubes de carottier et photo d'un tube en fonction

Ancien Tube Nouveau tube

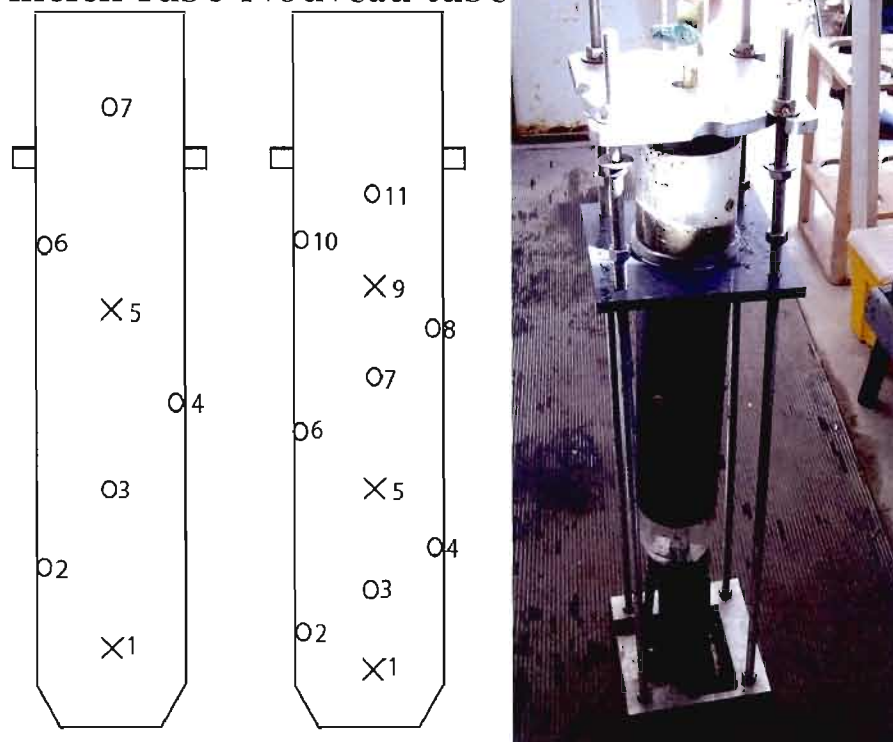


Figure 2.3 : Schéma des deux types de tubes avec la position des trous. À droite : Un tube de première génération rempli de sédiments. À noter, le trou #7 est inutile car les tubes ne sont jamais remplis totalement de sédiments.

Affûtage du tube et cavitation lors de l'échantillonnage

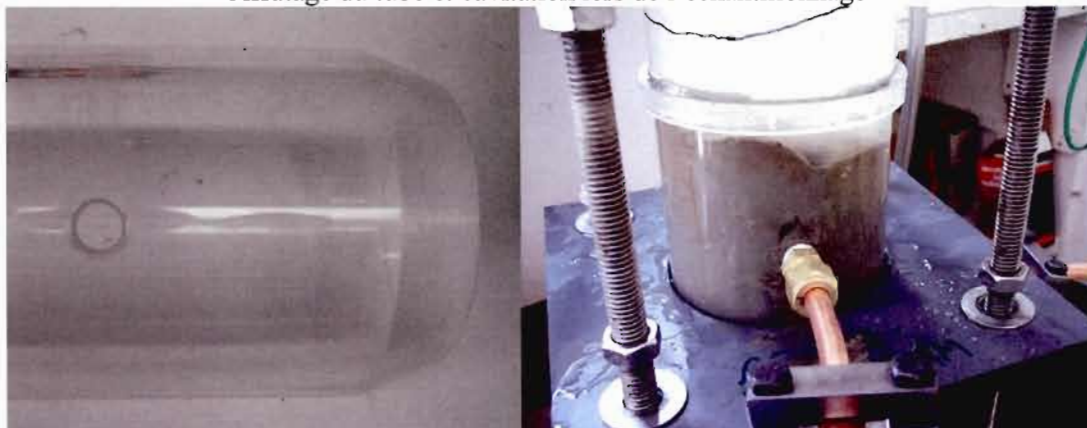


Figure 2.4 : À gauche: bout affûté du tube. À droite: Effets de la cavitation proche de l'interface entre le sédiment et l'eau qui rendent inutile le prélèvement d'échantillons près de l'anneau externe.

Bouchons latéraux du tube du carottier

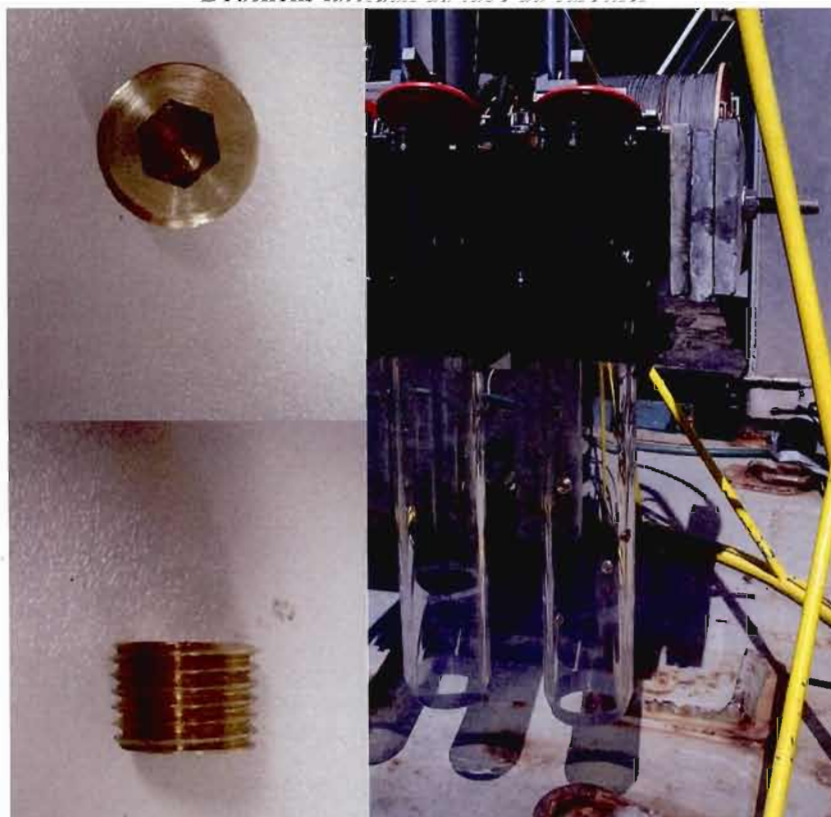


Figure 2.5 : À gauche : Bouchons en laiton avec filet  $\frac{1}{4}$ " NPT. Le filet de type NPT rend le bouchon légèrement cône. À droite: Tube d'acrylique installé sur le carottier multiprise. Les bouchons NPT sont visibles.

Piston pour la compression du sédiment dans le carottier



Figure 2.6 : À gauche: piston avec 3 joints circulaires qui préviennent la contamination par l'atmosphère externe. Centre: le côté inférieur du piston supérieur et son trou de 1 mm. À droite: filet de  $\frac{1}{4}$ " NPT sur le côté supérieur du piston supérieur qui permet l'installation d'une valve.





Figure 2.7 : Le montage qui fixe le tube en place et permet la compression du sédiment.



Figure 2.8 : Tubes de cuivre avec mâchoires préinstallées.

### Passage NPT à tube et férules



Figure 2.9 : À gauche : ruban de teflon qui protège les filets. Centre : trou où les sédiments circulent du côté tube d'acrylique. À droite : les deux parties qui forment la férule.

### Tube de carottier avant et après la compression

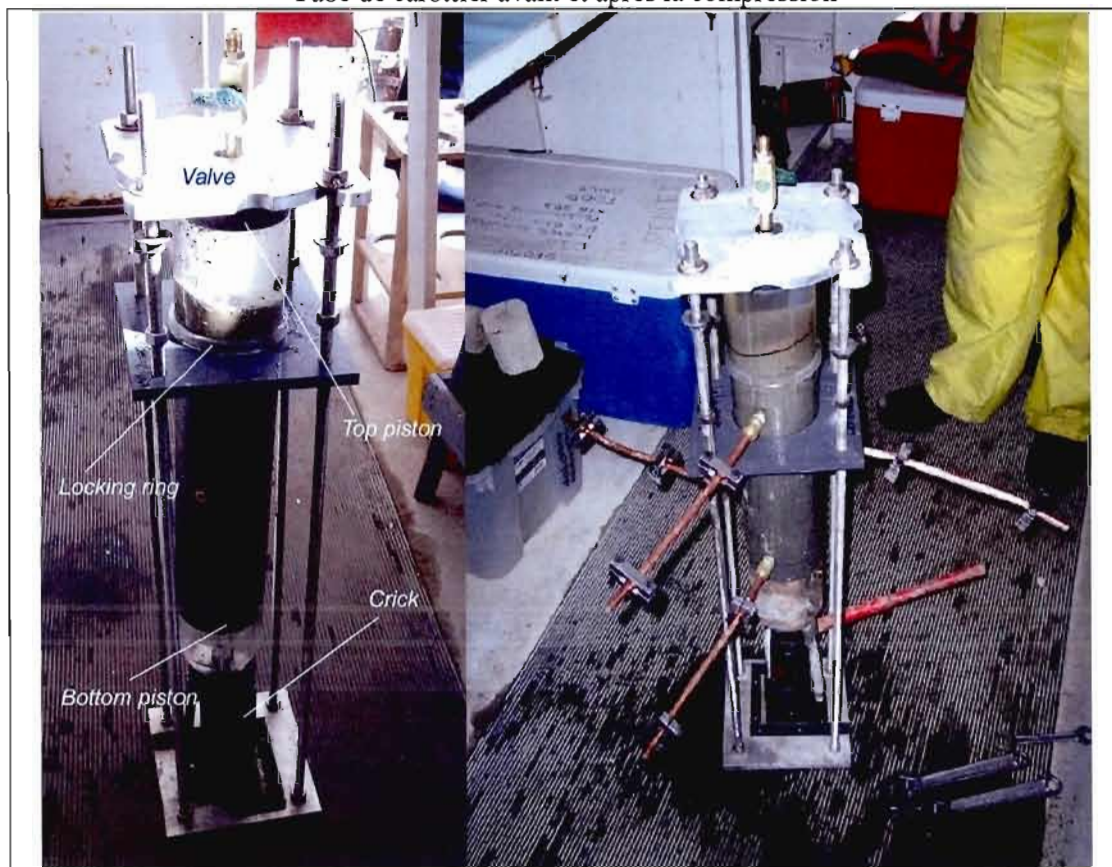


Figure 2.10 : À gauche: un tube d'acrylique avec le sédiment avant la compression. À droite: Les tubes de cuivre ont été scellés, les sédiments ont été comprimés. Remarquez la valve sur le piston supérieur qui permet de libérer la pression entre chaque extrusion de sédiment. Chaque tube de cuivre est à 90° du tube précédent.



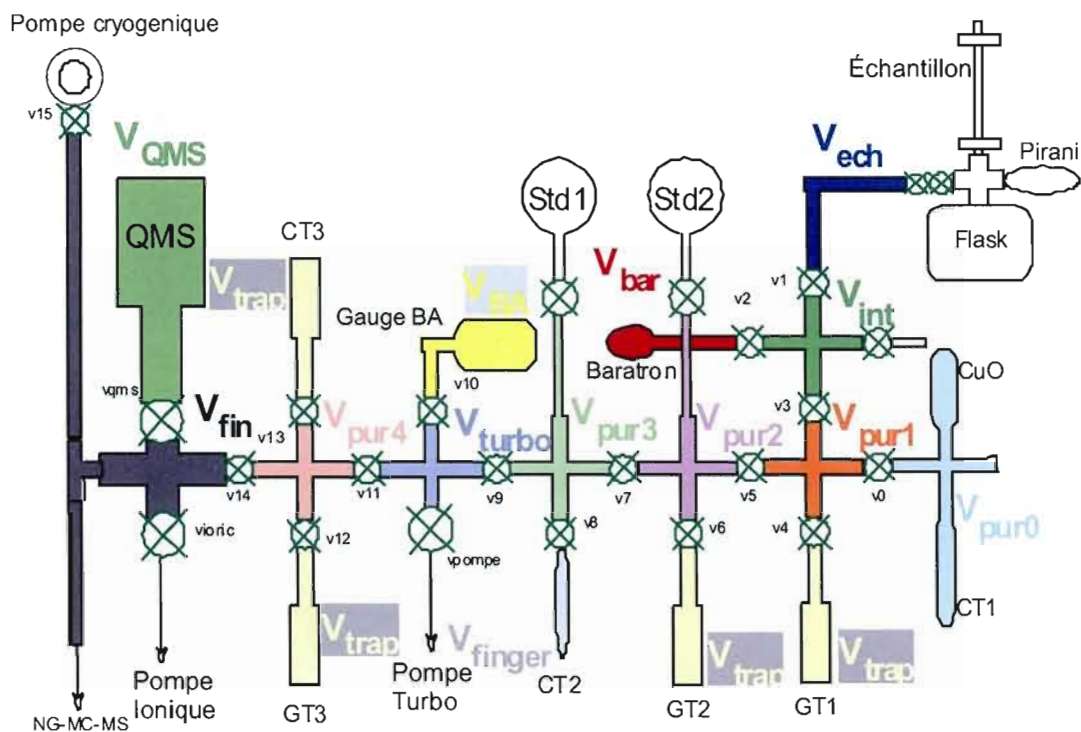


Figure 2.11 : Schéma de la ligne de purification, les sections  $V_{pur0}$  et  $V_{finger}$  ne sont pas utilisées.



Figure 2.12 : Four autour d'un doigt d'acier contenant un « getter ».

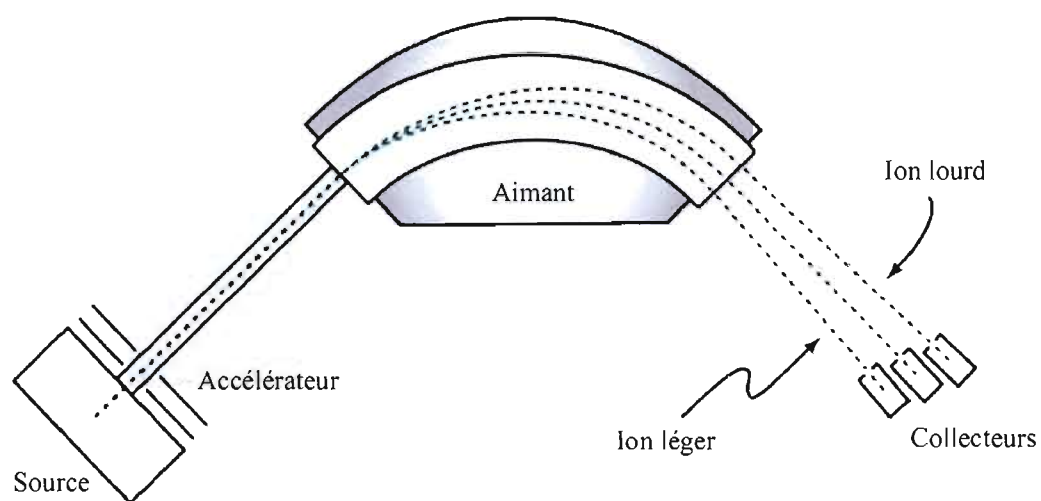


Figure 2.13 : Spectromètre de masse classique (Modifiée de Dunn, 2008).

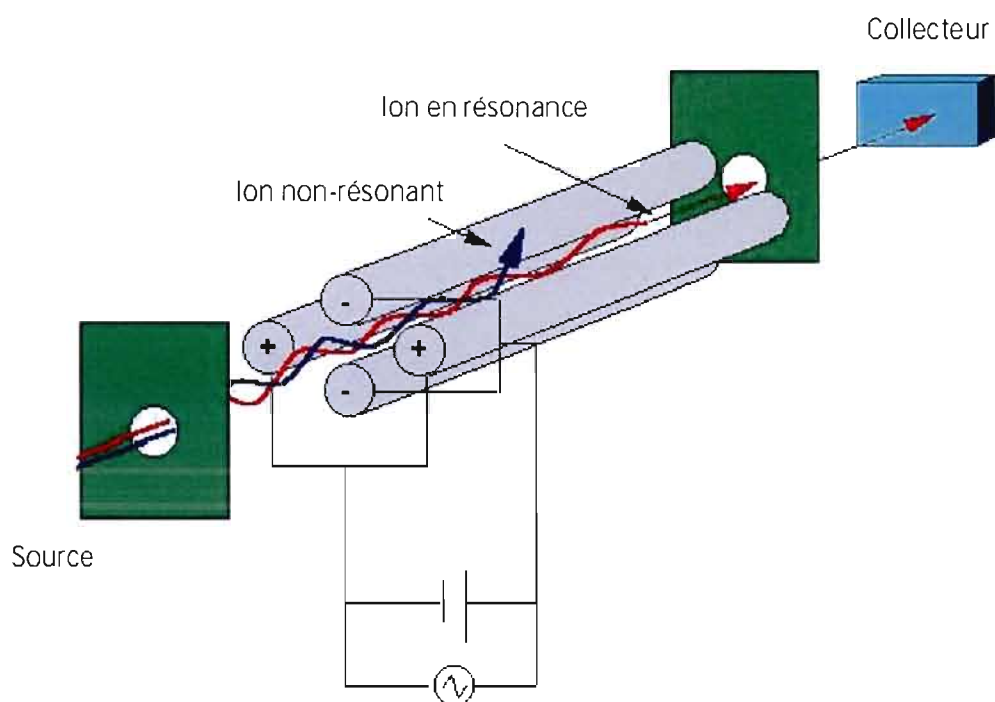


Figure 2.14 : Fonctionnement d'un QMS.

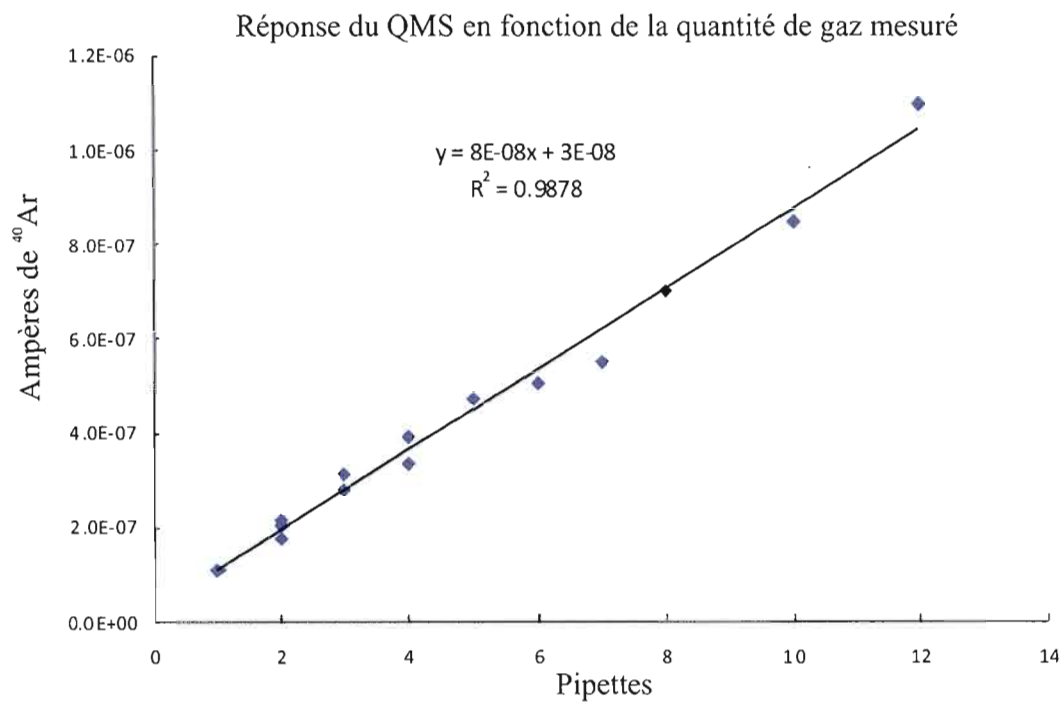


Figure 2.15 : Figure montrant la réponse linéaire en intensité pour  $^{40}\text{Ar}$  par rapport à la quantité de gaz du standard envoyé. Chaque pipette équivaut à  $1,708 \times 10^{-8}$  ccSTP de  $^{40}\text{Ar}$ .

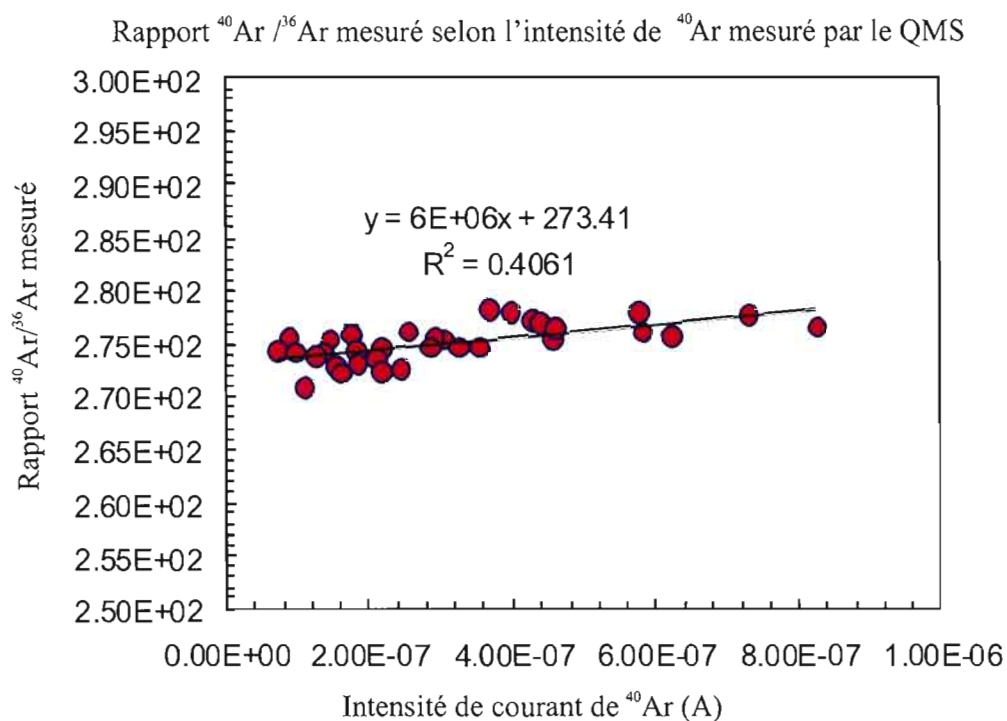


Figure 2.16 : Cette figure montre le rapport isotopique  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , en fonction de la quantité de  $^{40}\text{Ar}$  d'un standard purifié d'air, mesuré par l'instrument sur plus d'un ordre de grandeur.

## CHAPITRE III

### PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

#### *3.1 Données brutes*

Cette section présente les résultats de l'analyse des gaz rares dans les eaux porales des deux stations dans l'Estuaire du Saint-Laurent, choisies parmi celles échantillonnées. Seuls les échantillons de ces deux stations ont été analysés et ce, par manque de temps. Dans le Tableau 3.1 sont reportées la position des stations étudiées avec la profondeur de la colonne d'eau au dessus du sédiment, la salinité de l'eau et la température au fond (en °C). La figure 3.1 présente les endroits échantillonnés.

Dans le Tableaux 3.2 et 3.3, les concentrations des isotopes de gaz rares légers hélium et néon et des gaz rares lourds argon, krypton et xénon sont reportées pour la station 20. Les résultats pour la station 21 sont reportés dans les tableaux 3.4. et 3.5. Les concentrations sont en  $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}^3$  de fluide. Un  $\text{cm}^3\text{STP}$  est calculé à la pression et température standard (0 °C et 1 atm). Les mesures de blanc sont faites avant chaque analyse d'échantillon.

Il faut observer les rapports entre l'intensité du signal mesuré par le QMS dans le système lors d'une analyse d'échantillon au signal mesuré à vide (mesure de blanc). Plus le rapport sera élevé, plus la mesure sera jugée valide. Des rapports faibles (en dessous de 10) nous forceront à considérer la validité des mesures ou des incertitudes. Les blancs sont estimés de la même façon que les concentrations de gaz des échantillons. On utilise les courbes de calibrations et en comparant l'intensité des signaux, on peut déduire les quantités de gaz présentes.

Les mesures de  $^4\text{He}$  n'ont pas été utilisées pour faire des profils de concentration car les signaux mesurés variaient entre 1 et 12 fois le signal du blanc avec une moyenne autour de 2 fois le blanc si on ignore les mesures dépassant 10. Seuls deux échantillons avaient un

signal de plus de 10 fois le blanc ce qui nous empêche de faire des profils comme pour les autres gaz. Ces échantillons et leurs valeurs sont indiqués dans le tableau 3.2.

Les mesures de  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{22}\text{Ne}$  ont été faites mais les corrections qui étaient appliquées à cause des doubles charges de  $^{44}\text{CO}_2^{++}$  et de  $^{40}\text{Ar}^{++}$  étaient trop importantes pour que les mesures soient significatives. Les signaux de  $^{21}\text{Ne}$  varient de 9,5 à 17 fois la valeur du blanc sauf pour les échantillons St21-5 et St21-1 qui avaient des valeurs négatives de blanc. Une valeur négative de blanc n'a pas de signification physique. On doit l'assimiler à une valeur de zéro. Le système électronique du QMS peut générer ce genre d'erreur lorsque les signaux mesurés sont extrêmement faibles. Deux échantillons ont des rapports signal sur blanc inférieures à 10 soit St20-2 et St20-3 (9,45 et 9,49 respectivement).

Ces mêmes rapports de signal sur blanc varient de 21,1 à 1116, 10,5 et 494, 26,4 et 1941, 32,9 et 4044 pour  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  et  $^{84}\text{Kr}$  respectivement. Au niveau du  $^{86}\text{Kr}$ , ce rapport varie entre 39,8 et 40807 sauf pour l'échantillon St21-1 où le blanc était négatif.

Le rapport varie de 51.8 à 1439 et de 80.2 à 1827 pour  $^{129}\text{Xe}$  et  $^{132}\text{Xe}$  respectivement à l'exception des échantillons St21-1 et St21-5 qui ont des blancs négatifs pour ces deux isotopes.

Avant de présenter les profils de concentration des gaz rares, il faut observer les rapports isotopiques afin de s'assurer que la composition est atmosphérique. Une composition atmosphérique nous permet de n'afficher qu'un seul isotope par gaz dans les profils puisque le profil sera similaire pour un autre isotope du même gaz. De plus, en sachant que les gaz sont d'origine atmosphérique, il est possible de recalculer les concentrations de tous les isotopes à partir d'un seul isotope présenté. Pour l'argon, nous présenterons deux des trois isotopes soit le  $^{36}\text{Ar}$  et le  $^{40}\text{Ar}$ . L'isotope 40 peut être influencé par une contribution radiogénique (venant des minéraux) ou autre. Les rapports des échantillons seront donc comparés à la composition atmosphérique et à une composition atmosphérique fractionnée.

Les figures 3.2 et 3.3 montrent les rapports isotopiques ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  vs  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  et  $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$  vs  $^{132}\text{Xe}/^{129}\text{Xe}$ ) mesurés dans les échantillons. Deux triangles noirs sont présentés. Ces points représentent la composition d'un échantillon d'origine atmosphérique qui aurait été fractionné à l'équilibre. Afin d'obtenir la composition d'un échantillon d'origine atmosphérique que l'on fractionne à l'équilibre, on utilise les équations 3.1, 3.2 et 3.3 dans le cas de l'argon. Le triangle blanc situé entre les deux points rouges représente la composition isotopique d'une atmosphère non-fractionnée.

$$f_{\alpha+} = 295.5 \times \alpha \quad \text{Eq 3.1}$$

$$f_{\alpha-} = \frac{295.5}{\alpha} \quad \text{Eq 3.2}$$

Où 295.5 est le rapport isotopique de  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  dans l'atmosphère et alpha le rapport entre les masses décrit dans l'équation 3.3.  $f_{\alpha}$  est le rapport isotopique 295,5 fractionné une fois à l'équilibre. Le + représente la composition atteinte après le fractionnement s'il y a augmentation du rapport et le - s'il y a diminution du rapport.

$$\alpha = \sqrt{\frac{40}{36}} \quad \text{Eq 3.3}$$

Où 40 et 36 sont les masses approximatives, en unités de masse atomique, des isotopes  $^{40}\text{Ar}$  et  $^{36}\text{Ar}$ .

Ces mêmes formules peuvent s'appliquer aux autres gaz rares en substituant les rapports isotopiques et masses des isotopes pour ceux étudiés.

La figure 3.2 compare les compositions isotopiques de l'argon des échantillons par rapport aux compositions de l'air et de l'air fractionné une seule fois à l'équilibre. Les



rapports isotopiques de l'argon sont à première vue légèrement différents de l'air. Cependant, compte tenu des incertitudes sur ces rapports, on peut présumer qu'ils sont atmosphériques (voir Tableau 2.1,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$  et  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,188$ ) et que nous n'avons pas de contribution importante de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénique ( $^{40}\text{Ar}^*$ ). Ainsi, nous pouvons présenter les profils de concentration de  $^{40}\text{Ar}$  sans corrections.

Les compositions isotopiques du xénon et du krypton sont atmosphériques. Tous les points (Figure 3.3), avec leur incertitude de  $1\sigma$ , tombent sur une composition atmosphérique (Tableau 1.1). Ainsi, nous pouvons rapporter les concentrations d'un seul isotope de ces deux gaz sur les profils.

### 3.2. Profils théoriques de concentration des gaz rares dans les eaux porales

Cette section présente les profils de concentration des gaz rares dans les eaux porales en fonction de leur profondeur. Ceci permet d'obtenir des approximations sur les flux diffusifs ou advectifs des solutés dans les eaux porales.

La figure 3.4 représente deux profils de concentration de solutés dans l'eau porale. Le profil de gauche présente une diminution de concentration de la surface jusqu'à une asymptote où la concentration est stable. Ce type de courbe est typique d'un flux diffusif ou advectif vers le sédiment à partir de la colonne d'eau. La courbe de droite présente une augmentation de concentration de la surface jusqu'à une asymptote de concentration stable. Ce type de courbe est typique d'un flux diffusif ou advection du sédiment vers la colonne d'eau. Les asymptotes représentent des conditions d'équilibre dynamique où les flux sortant et entrant sont égaux.

En équilibre dynamique, ces profils respectent l'équation de Fick (1855) qui décrit l'advection et la diffusion.

$$D \frac{\partial C(x)}{\partial x} + C(x) \times V = J_0 \text{ Eq 3.4}$$

Où  $x$  est la profondeur,  $C$  est la concentration d'un gaz,  $V$  est le volume de sédiment brut,  $D$  est le coefficient de diffusion du gaz dans le sédiment et  $J_0$  est le flux du gaz dans le sédiment.

### 3.3 Modèle d'âge

Notre méthode d'échantillonnage ne nous donne pas une grande résolution et ne nous permet pas d'échantillonner les premiers centimètres. De plus, nos méthodes d'extractions sont destructrices, elles vont endommager l'échantillon. Il nous a été impossible de procéder à des analyses d'isotopes comme le  $^{210}\text{Pb}$  ou le  $^{14}\text{C}$  afin d'obtenir un âge des échantillons ou de déterminer un taux de sédimentation.

Smith et Schafer (1999) ont étudié la bioturbation, la sédimentation et les processus qui affectent le mercure dans les sédiments de l'Estuaire et du Golfe du Saint-Laurent. Afin de quantifier les flux dans le temps, ils ont procédé à des analyses du déséquilibre de  $^{210}\text{Pb}$ . Le déséquilibre de  $^{210}\text{Pb}$  ne donne pas un âge comme une datation mais bien un taux de sédimentation.

Le  $^{210}\text{Pb}$ , à travers plusieurs désintégrations radioactives, provient du  $^{222}\text{Rn}$ . Ce  $^{222}\text{Rn}$  provient lui-même de la désintégration (en plusieurs étapes) du U et Th. Le U et Th dans les minéraux assurent la production d'un niveau de base de  $^{210}\text{Pb}$ . Tout excès doit provenir d'une source alternative. Cette source alternative est considérée comme venant du  $^{222}\text{Rn}$  de l'atmosphère qui lui-même provient du U et Th des roches. Ce  $^{222}\text{Rn}$  sera mis en solution dans l'eau et se transformera en  $^{210}\text{Pb}$  qui se fixera aux particules lors de la sédimentation. En obtenant le taux de variation de concentration du  $^{210}\text{Pb}$  selon la profondeur, on arrive à déterminer un taux de sédimentation.

En présumant que ces taux de sédimentation n'ont pas changé de manière importante, nous avons utilisé les résultats (0,223 cm/année) de leur station 17 qui est à la même position que notre station 21. La station 16 (0,139 cm/année) de Smith et Schafer (1999) est la station la plus rapprochée de la station 20 de cette étude qui a été étudiée pour des taux d'accumulation dans l'estuaire du Saint-Laurent. Sa distance par rapport à la station 20 est d'environ 19,6 km. Il est fort possible que la dynamique de sédimentation soit totalement différente entre ces deux endroits de l'Estuaire.

### 3.4 Résultats de la station 20

Pour les sections sur les résultats des stations 20 et 21, les solubilités théoriques ont été calculées en utilisant les paramètres de Smith & Kennedy (1983).

La figure 3.5 montre la concentration de  $^{21}\text{Ne}$  selon la profondeur. La ligne noire représente la concentration du gaz rare en question d'une eau en contact avec l'atmosphère à la température et salinité de l'eau de fond de la station (24.05 g/L et 5.07°C; Tableau 3.1). Cette valeur est communément indiquée sous le sigle ASS (de l'anglais : Air Saturated Seawater).

On gardera cet acronyme tout au long de la discussion. Tous les points montrent des concentrations plus élevées que les valeurs attendues d'une eau contenant des gaz rares en solution à la température et salinité du fond de la station. Le profil est plutôt vertical (ce qui veut dire qu'il ne présente pas de variations importantes de concentration) malgré de légères variations comme indiqué par les enrichissement relatifs par rapport à l'ASS.

On retrouve la concentration des isotopes 36 et 40 de l'argon à la figure 3.5. Sauf pour le point à la surface qui semble être beaucoup plus concentré, les points inférieurs semblent montrer un profil sensiblement vertical. Tous les points montrent des concentrations plus importantes que prévues.

La figure 3.5 montre aussi la concentration de  $^{84}\text{Kr}$  et  $^{132}\text{Xe}$  selon la profondeur pour la station 20. À l'exception du 2<sup>e</sup> point à partir du haut, le profil semble continu et la concentration diminue avec la profondeur.

### 3.5 Résultats de la Station 21

La figure 3.5 nous montre la concentration de  $^{21}\text{Ne}$  dans le fluide selon la profondeur. La ligne noire représente la concentration du gaz rare en question d'une eau en contact avec l'atmosphère à la température et salinité de l'eau de fond de la station (25,22 g/L et 5,79°C; Tableau 3.1). Tous les points montrent des concentrations plus élevées que les valeurs attendues d'une eau contenant des gaz rares en solution à la température et salinité du fond de la station. À l'exception du point supérieur, le profil semble plutôt vertical (ne présentant pas de variation importante de concentration). Tous les points sont plus concentrés que l'ASS.

La figure 3.5 montre aussi les concentrations des isotopes 36 et 40 de l'argon. Sauf pour le point inférieur, la concentration semble diminuer selon la profondeur. De plus, on retrouve à la figure 3.5 les concentrations du  $^{84}\text{Kr}$  et du  $^{132}\text{Xe}$  en fonction de la profondeur d'échantillonnage. À l'exception du point inférieur, la concentration des gaz en solution diminue avec la profondeur. La ligne rose représente la concentration du gaz rare en question d'une eau de mer en contact avec l'atmosphère à la salinité et température de la station (ASS). La majorité des points ont des concentrations supérieures à la valeur théorique ASS.

### 3.6 Facteurs de fractionnement

La figure 3.11 représente la distribution des facteurs de fractionnement de chaque échantillon à la station 20. Le facteur de fractionnement est défini par l'équation suivante :

$$F(i) = \frac{(i/^{36}\text{Ar})_{\text{éch}}}{(i/^{36}\text{Ar})_{\text{air}}} \quad \text{Eq 3.5}$$

Où  $(i/^{36}\text{Ar})$  est le rapport de la concentration d'un isotope sur celui de  $^{36}\text{Ar}$ . Le facteur de fractionnement est ce rapport dans l'échantillon divisé par le même rapport dans l'air.

La ligne rose représente les facteurs de fractionnement prévus pour l'ASS. Ainsi, tous les échantillons présentent un facteur de fractionnement plus élevé pour le Kr et le Xe que ce qui est prévu. Au niveau du Ne Tous les échantillons de la station 21 montrent des concentrations plus élevées que l'ASS, par contre, seuls deux échantillons de la station 20 le sont.

La figure 3.12 représente la distribution des facteurs de fractionnement de chaque échantillon à la station 21. La ligne rose représente les facteurs de fractionnement prévus pour l'ASS. Ainsi, tous les échantillons présentent un facteur de fractionnement plus élevé pour le Ne, Kr et le Xe que ce qui est prévu selon leur facteurs de fractionnement prévus dans l'ASS.

Localité	Latitude	Longitude	Profondeur	Salinité	Température
			m		°C
Station 20	49° 25,43' N	66° 19,41' W	325	24,05	5,07
Station 21	49° 05,55' N	67° 16,94' W	322	25,22	5,79

Tableau 3.1 : Salinité et température de l'eau de fond aux deux stations étudiées.

Station 20	Profondeur	<sup>4</sup> He	±	<sup>21</sup> Ne	±	<sup>36</sup> Ar	±	<sup>38</sup> Ar	±	<sup>40</sup> Ar	±
Échantillon	cm	ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-8</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-9</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-6</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-6</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-3</sup>	
st20-6	4,88	10,6*	1	2,52	0,3	13,2	1	2,54	0,2	3,40	0,3
st20-5	9,04	10,31*	0,7	2,43	0,2	5,04	0,3	0,970	0,06	1,50	0,1
st20-4	12,2	4,14	0,5	3,31	0,4	6,68	0,6	1,33	0,1	2,09	0,2
st20-3	17,16	0,175	0,03	1,66*	0,2	5,25	0,5	1,06	0,1	1,67	0,2
st20-2	21,62	1,81	0,2	2,05*	0,4	7,29	0,8	1,48	0,2	2,25	0,3

\* : Données d'hélium ayant un rapport signal/blanc de plus de 10.

x : Données de néon ayant un rapport signal/blanc de 9,5.

Tableau 3.2 : Concentration des isotopes du He, Ne et Ar dans les eaux porales des échantillons de la station 20. Les incertitudes présentées sont de 1σ.

Station 20	Profondeur	<sup>84</sup> Kr	±	<sup>86</sup> Kr	±	<sup>129</sup> Xe	±	<sup>132</sup> Xe	±
Échantillon	cm	ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-7</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-7</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-8</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-8</sup>	
st20-6	4,9	9,30	0,9	2,77	0,3	9,10	0,8	9,81	0,9
st20-5	9,0	3,47	0,2	1,005	0,07	3,89	0,3	3,91	0,3
st20-4	12,2	6,65	0,7	1,92	0,2	6,22	0,5	6,31	0,5
st20-3	17,2	6,62	0,7	1,93	0,2	7,3	1	7,4	1
st20-2	21,6	5,78	0,6	1,72	0,2	5,5	1	5,6	1

Tableau 3.3 : Concentration des isotopes du Kr et du Xe dans les eaux porales des échantillons de la station 20. Les incertitudes présentées sont de 1σ.

Station 21	Profondeur	<sup>4</sup> He	±	<sup>21</sup> Ne	±	<sup>36</sup> Ar	±	<sup>38</sup> Ar	±	<sup>40</sup> Ar	±
Échantillon	cm	ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-8</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-9</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-6</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-6</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-3</sup>	
st21-5	10,2	0,511	0,04	2,28	0,2	2,17	0,2	0,436	0,04	0,683	0,06
st21-4	15,6	0,476	0,04	1,36	0,1	1,03	0,1	0,212	0,02	0,327	0,03
st21-3	21,1	-0,195	-0,02	1,55	0,1	0,96	0,1	0,195	0,02	0,299	0,02
st21-2	26,6	1,053	0,08	1,35	0,1	0,332	0,03	0,0728	0,006	0,0987	0,008
st21-1	32	0,369	0,03	1,77	0,2	2,60	0,2	0,530	0,05	0,843	0,07

Tableau 3.4: Concentration des isotopes du He, Ne et Ar dans les eaux porales des échantillons de la station 21. Les incertitudes présentées sont de 1σ.

Station 21	Profondeur	<sup>84</sup> Kr	±	<sup>86</sup> Kr	±	<sup>129</sup> Xe	±	<sup>132</sup> Xe	±
Échantillon	cm	ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-7</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-7</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-8</sup>		ccSTP <sub>gaz</sub> /cc <sub>Fluide</sub> × 10 <sup>-8</sup>	
st21-5	10,2	2,29	0,2	0,696	0,06	3,05	0,3	3,09	0,3
st21-4	15,6	1,19	0,09	0,363	0,03	1,54	0,1	1,65	0,3
st21-3	21,1	0,691	0,05	0,210	0,02	0,570	0,04	0,60	0,1
st21-2	26,6	0,155	0,01	0,0469	0,004	0,1078	0,008	0,113	0,02
st21-1	32	3,81	0,3	1,17	0,1	5,74	0,7	5,81	0,5

Tableau 3.5 : Concentration des isotopes du Kr et du Xe dans les eaux porales des échantillons de la station 21. Les incertitudes présentées sont de 1σ.



Station 20	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$\pm$	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$\pm$	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$\pm$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$\pm$
st20-6	257	35	0,192	0,03	0,298	0,04	0,93	0,1
st20-5	298	27	0,193	0,02	0,290	0,03	0,99	0,1
st20-4	312	41	0,200	0,03	0,289	0,04	0,99	0,1
st20-3	318	47	0,202	0,03	0,292	0,04	0,98	0,2
st20-2	309	48	0,203	0,03	0,297	0,05	1,00	0,3
Station 21								
st21-5	315	37	0,201	0,02	0,304	0,04	0,99	0,1
st21-4	318	34	0,205	0,02	0,305	0,03	0,94	0,2
st21-3	313	34	0,204	0,02	0,304	0,03	0,95	0,2
st21-2	298	32	0,219	0,02	0,303	0,03	0,96	0,2
st21-1	325	38	0,204	0,02	0,306	0,04	0,99	0,1

Tableau 3.6 : Rapports isotopiques dans les eaux porales des échantillons des stations 20 et 21. Les incertitudes sont de  $1\sigma$ .

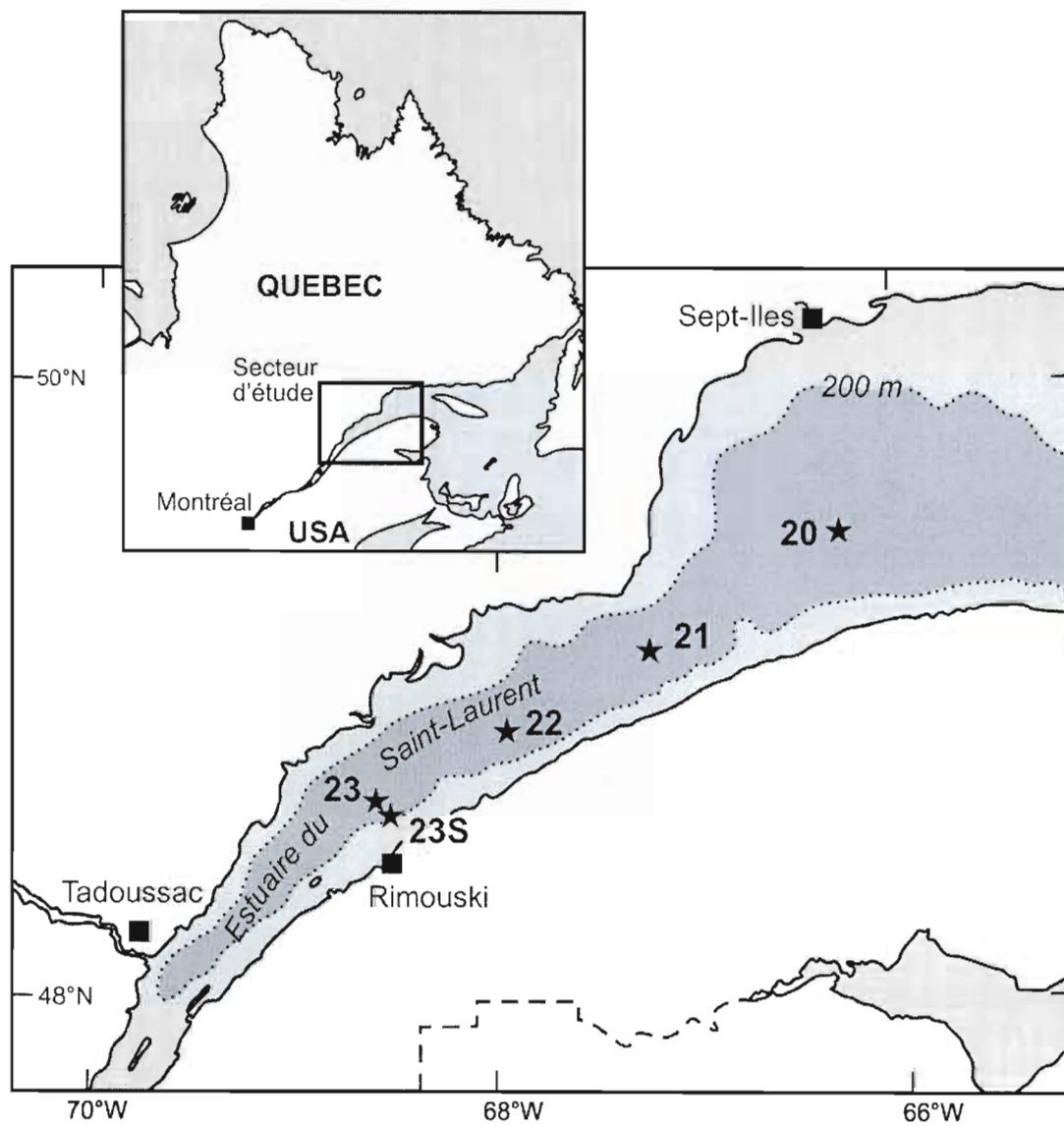


Figure 3.1 : Carte représentant la localisation des stations échantillonnées.

### Fractionnement des rapports isotopiques de l'argon

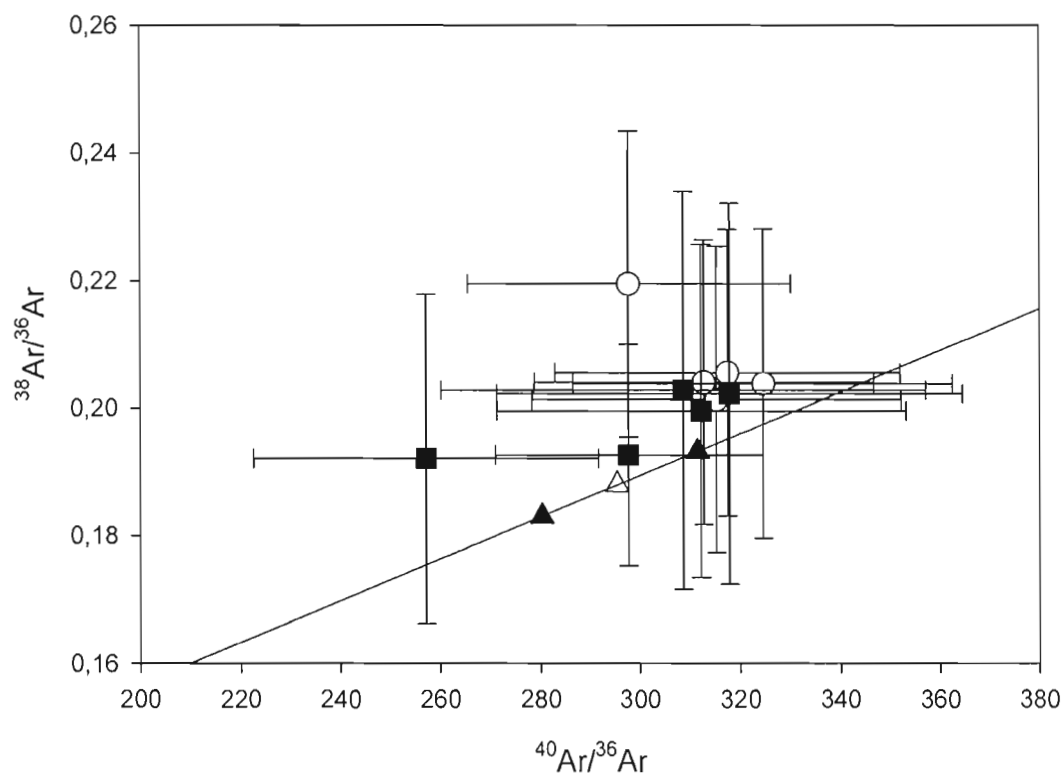


Figure 3.2 : Rapports isotopiques de l'argon des stations 20 (carrés noirs) et 21 (cercles blancs). Les points triangles noirs représentent les rapports isotopiques de l'air (voir Tableau 2.1,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$  et  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0,188$ ) fractionnés d'un alpha. Le triangle bleu représente la composition de l'air. La droite noire est la droite de fractionnement non-équilibré.

### Fractionnement du $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ vs $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$

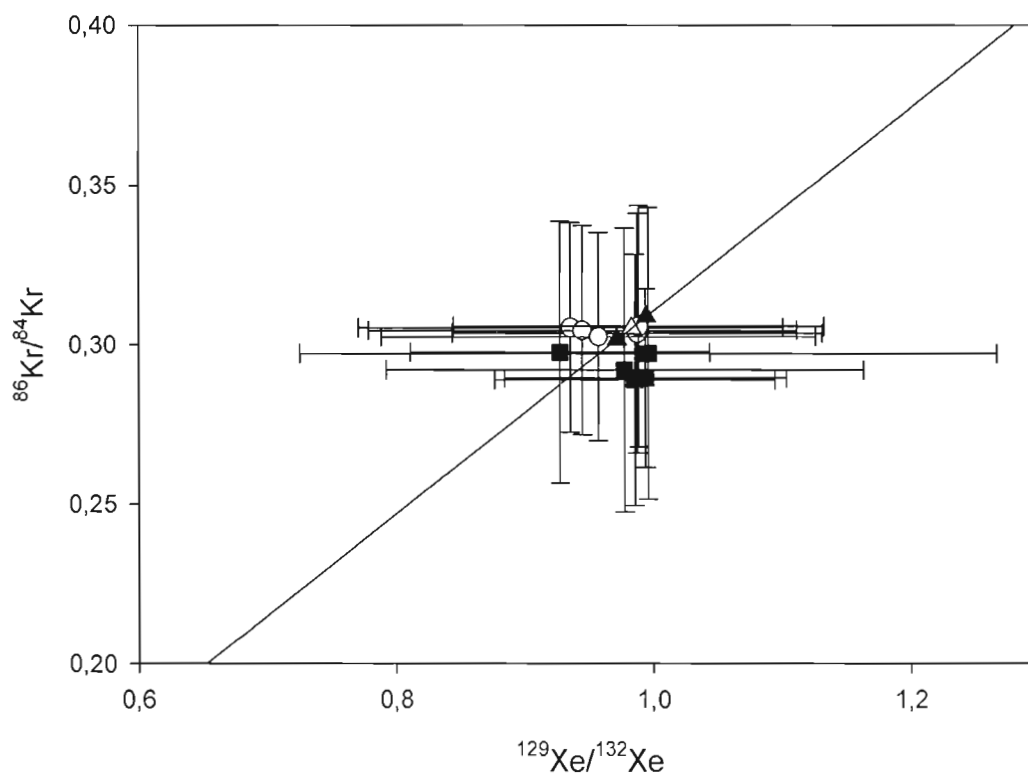


Figure 3.3 : Rapports isotopiques du xénon et du krypton dans les eaux porales des stations 20 (carrés noirs) et 21 (cercles blancs). Les triangles noirs montrent les valeurs maximales d'un fractionnement à l'équilibre pour une composition atmosphérique originale (Voir tableau 2.1,  $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr} = 0.305$  et  $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} = 0.983$ ). Le triangle blanc représente la composition de l'air. La droite noire est la droite de fractionnement non-équilibré.

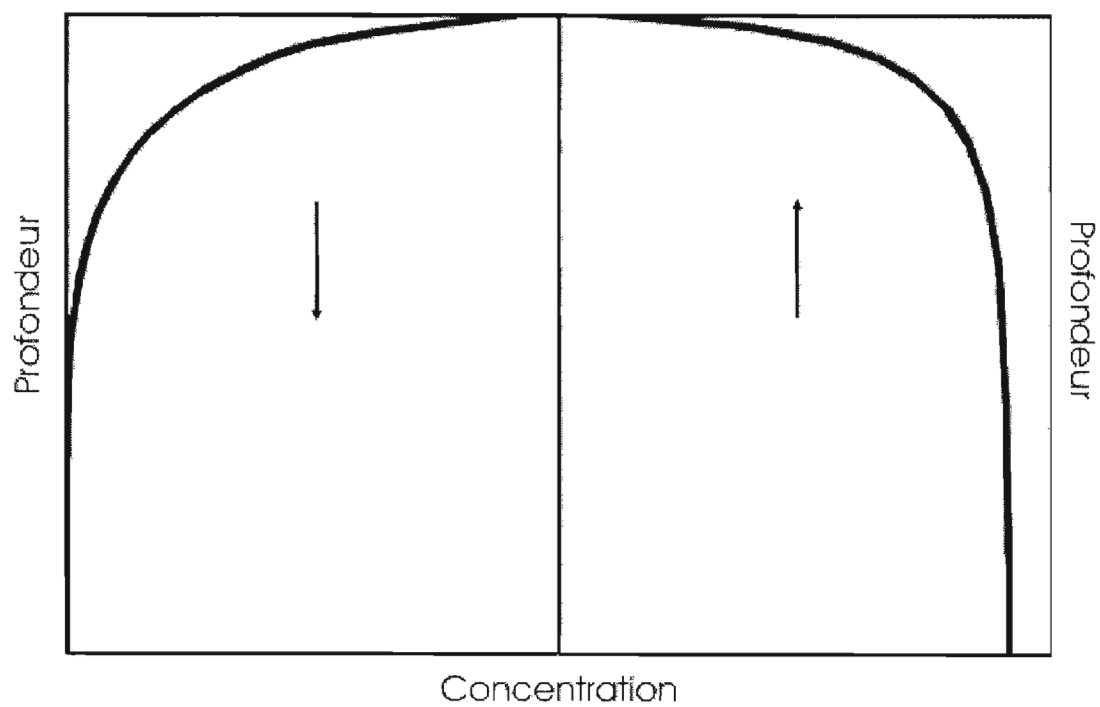


Figure 3.4 : Deux profils théoriques de concentration d'un composé en solution dans une eau porale d'un sédiment. L'ordonnée est la profondeur et l'abscisse est la concentration.

Profils de concentration des échantillons d'eau porale des stations 20 et 21

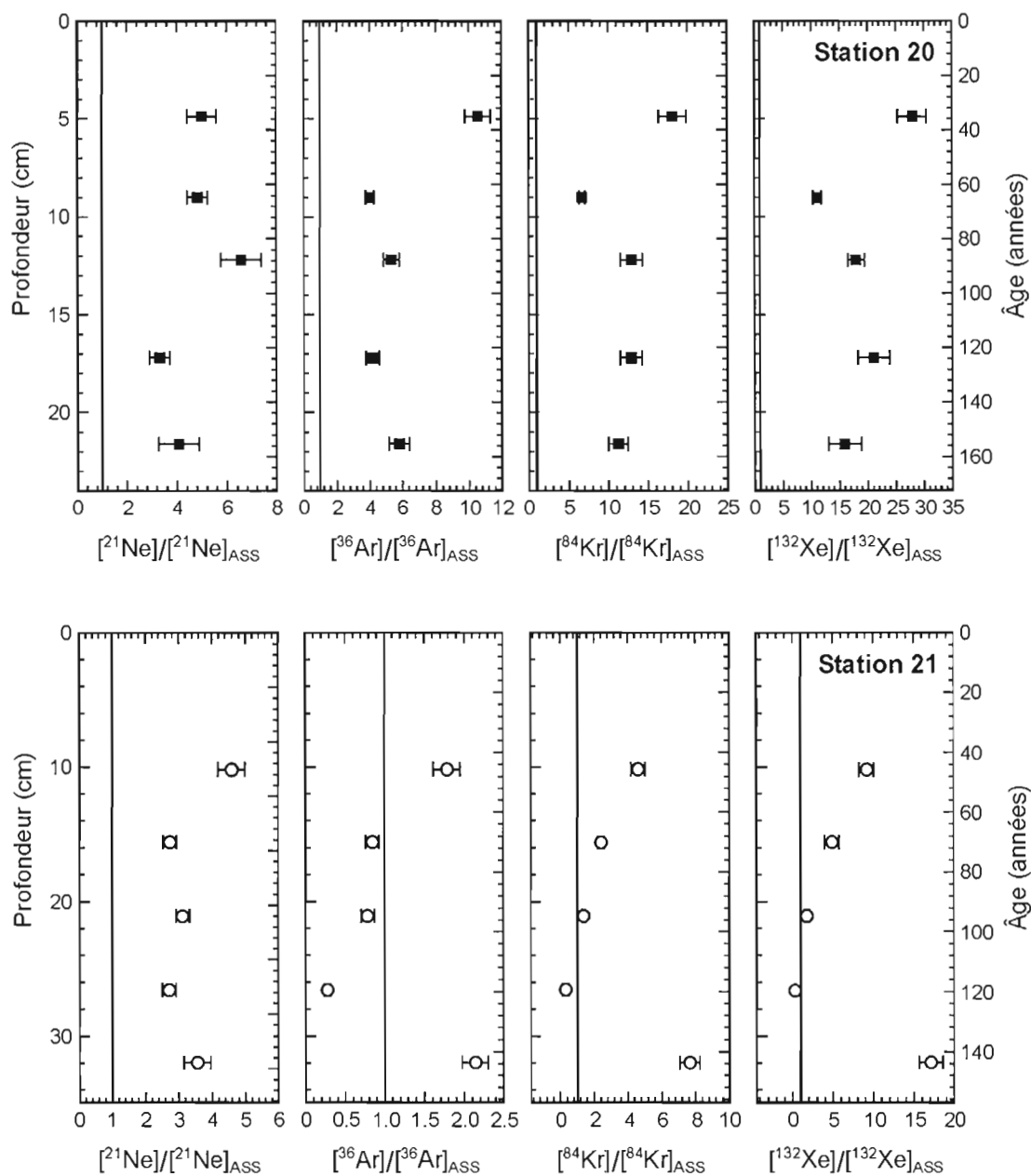


Figure 3.5 : Profils de concentrations normalisées par les concentrations prévues de l'«Air Saturated Seawater». Les carrés noirs représentent les concentrations des échantillons de la station 20 et les cercles blancs ceux de la station 21. Les âges sont calculés selon les taux d'accumulation de Smith & Schafer (1999).

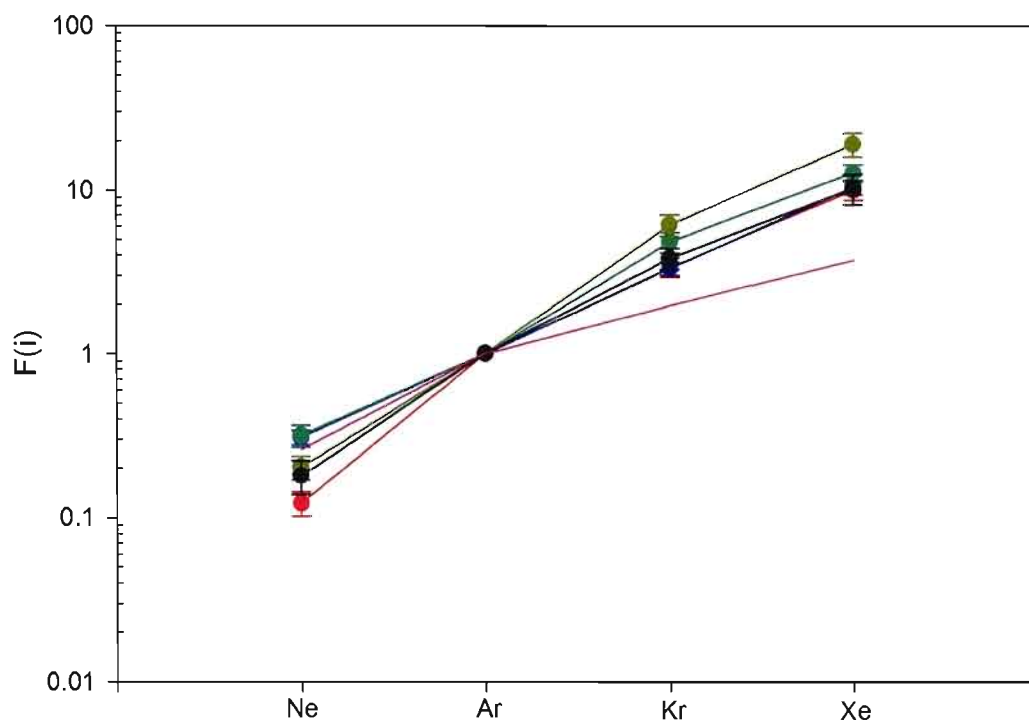


Figure 3.6 : Facteurs de fractionnement des échantillons de la station 20. La ligne rose (sans points et incertitudes) représente les facteurs de fractionnement prévus pour l'ASS.

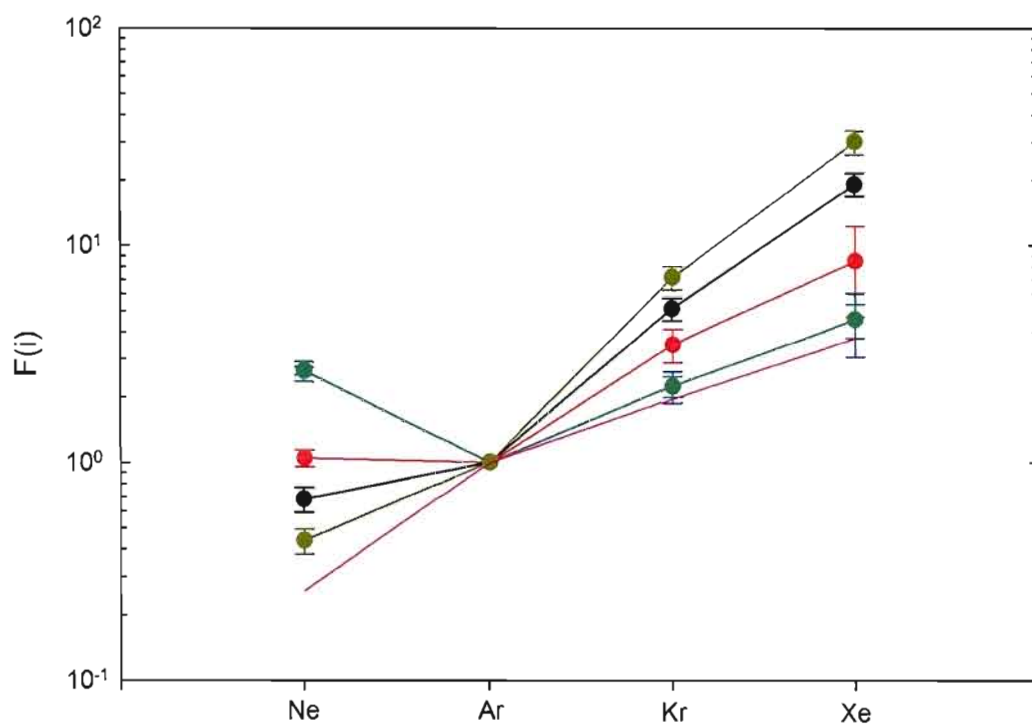


Figure 3.7 : Facteurs de fractionnement des échantillons de la station 21. La ligne rose (sans points et incertitudes) représente les facteurs de fractionnement prévus pour l'ASS.



## CHAPITRE IV

### DISCUSSION

#### 4.1 Enrichissement des gaz rares : contamination atmosphérique ou radiogénique

Les concentrations des gaz rares mesurées dans les eaux porales des stations 20 et 21 sont en excès de 2.8 à 6.6 fois les concentrations à l'équilibre dans l'eau de mer, aux salinités et températures connues pour le Ne, de 0,3 à 10,5 fois pour l'Ar, de 0,3 à 18,1 fois pour le Kr et de 0,3 à 28,0 fois pour le Xe. Ces excès sont trop élevés pour être imputables à des variations de température et salinité de l'océan dans le passé. Il faut se rappeler que les gaz rares sont plus solubles dans une solution froide et douce que dans une solution chaude et salée.

De surcroît, leur solubilité ne varie pas exactement de la même manière entre chaque élément. En effet si on varie de 15 à 0 °C la température moyenne de l'eau et de 25 à 5 g/L la salinité, nous augmentons les solubilités moyennes de 28% pour le Ne, de 60% pour l'Ar, de 76% pour le Kr et de 96% pour le Xe. Les rapports isotopiques des gaz rares lourds ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$  et  $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ) nous indiquent que les gaz piégés dans les eaux porales des deux stations sont essentiellement d'origine atmosphérique. Donc, nous ne pouvons pas supposer des excès dus à l'ajout d'isotopes radiogéniques produits dans les sédiments et relâchés lors de l'extraction du gaz en laboratoire (Brennwald et al. 2003). Les compositions de  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  (de  $298 \pm 27$  à  $325 \pm 38$ ) supérieures à la valeur atmosphérique communément acceptée (295,5) restent en accord avec cette valeur si l'on prend compte des incertitudes et du fractionnement de masse (Figures 3.1, 3.2 et Équations 3.1, 3.2 et 3.3).

Une autre possibilité qui doit être considérée est l'addition de bulles d'air, introduites lors de la remontée de la carotte et l'insertion du piston, dans la partie inférieure du tube d'acrylique. En introduisant des bulles d'air dans le système on augmente artificiellement la concentration de tous les gaz dans l'eau porale. Cependant, en regardant la distribution des gaz rares par rapport au  $^{36}\text{Ar}$  (Figures 3.11 et 3.12; Chapitre 3) on observe des patrons ou

distributions différents, avec un enrichissement en gaz rares lourds et selon les cas, une perte ou un enrichissement des gaz rares légers. Si une forte contamination en air se serait produite, les patrons devraient tendre à s'aligner sur la droite  $F(i) = 1$  qui correspond à celle de l'air, ce que l'on n'observe pas.

$$F(i) = \frac{(i/^{36}\text{Ar})_{\text{éch}}}{(i/^{36}\text{Ar})_{\text{air}}} \quad \text{éq 4.1}$$

Le facteur de fractionnement  $F(i)$  d'un gaz équivaut au rapport du gaz sur  $^{36}\text{Ar}$  de l'échantillon divisé par le rapport du gaz sur  $^{36}\text{Ar}$  dans l'air.

## 4.2 Enrichissement en gaz rares lourds

Comme les compositions isotopiques du Ar, Kr et Xe sont atmosphériques, nous avons convertis nos facteurs d'enrichissement de  $^{132}\text{Xe}$  en  $^{130}\text{Xe}$  dans la figure 4.1. Cette transformation nous permettra de discuter plus en profondeur d'un phénomène mentionné dans une section suivante. En figure 4.1, nous avons reportés le  $F(^{130}\text{Xe})$  mesurés dans les stations 20 (carrés noirs) et 21 (cercles blancs) contre le  $F(^{84}\text{Kr})$ . Nous avons aussi reportés les valeurs de  $F(^{130}\text{Xe})$  et  $F(^{84}\text{Kr})$  calculés pour une eau de fond ( $T = 5^\circ\text{C}$  et salinité de 24 g/L; ASS) en utilisant les paramètres de solubilité de Smith et Kennedy (1983).

En regardant la figure 4.1, nous pouvons déjà noter qu'aucun échantillon ne tombe entre la composition dans l'eau et celle de l'air. Ceci nous laisse croire qu'il n'y a pas eu de contamination atmosphérique lors de l'échantillonnage ou lors de l'extraction des sédiments en laboratoire. Tous les échantillons s'alignent sur une courbe qui débute de la composition ASS vers des compositions plus enrichies en gaz rares lourds. Sur la même figure 4.1 nous avons reporté deux courbes qui correspondent à deux processus physiques qui pourraient expliquer les enrichissements observés et que nous allons ci-dessous détailler.

### 4.2.1. Enrichissement des gaz rares lourds : Dégazage à l'équilibre

Ce modèle tente d'expliquer les enrichissements de gaz rares lourds des échantillons en supposant un dégazage de l'eau porale. L'eau serait exposée à une bulle de gaz (possiblement du méthane dans ce cas puisque les sédiments sont réduits et avaient une forte odeur de soufre) et les gaz rares se partitionneraient entre les deux phases selon leur solubilité dans l'eau (Bosch & Mazor, 1988), à l'équilibre. Ensuite, la bulle de gaz serait retirée. Ce phénomène a tendance à augmenter le rapport des gaz rares lourds versus les gaz rares plus légers, comme observé dans la figure 4.1. Ce dégazage pourrait s'être produit lors de la remontée de l'échantillon à bord, car il subit une décompression d'environ 30 bar, de la profondeur d'échantillonnage (~300 m) à la surface. Pendant la décompression nous pouvons nous attendre à une exsolution des gaz avec formation d'une phase gazeuse séparée (analogue

d'un conduit volcanique pendant une éruption plinienne). Pour quantifier ces phénomènes de partition entre deux phases (eau+gaz), Bosch & Mazor (1988) ont développé une série d'équations de partage qui se base sur les solubilités respectives des gaz rares dans l'eau. En reformulant les équations obtenues par Bosch & Mazor (1988) on obtient :

$$\left(\frac{i}{Ar}\right)^g = \left(\frac{i}{Ar}\right)^w * \left(\frac{K_i^w}{K_{Ar}^w}\right) \text{ Eq 4.2}$$

$$\left(\frac{i}{Ar}\right)^g = \left(\frac{i}{Ar}\right)^w * \left[\left(\frac{g}{w}\right) + (K_{Ar}^w)^{-1}\right] * \left[\left(\frac{g}{w}\right) + (K_i^w)^{-1}\right]^{-1} \text{ Eq 4.3}$$

En combinant les équations 4.2 et 4.3, on obtient l'équation 4.4 qui a été utilisée pour le modèle on retrouve :

$$\left(\frac{i}{^{36}Ar}\right)^{rés} = \left(\frac{i}{^{36}Ar}\right)^{ASW} * \left(\frac{g}{w} + \frac{1}{K_{Ar}^{eau}}\right) * \left(\frac{g}{w} + \frac{1}{K_i^{eau}}\right)^{-1} * \left(\frac{K_i^{eau}}{K_{Ar}^{eau}}\right)^{-1} \text{ Eq 4.4}$$

Où  $\left(\frac{i}{^{36}Ar}\right)^{rés}$  est le rapport du gaz étudié sur  $^{36}Ar$  dans l'eau résiduelle;  $\left(\frac{i}{^{36}Ar}\right)^{ASW}$  est le rapport du gaz étudié sur  $^{36}Ar$  dans l'eau de départ;  $K_{Ar}^{eau}$  est la constante de solubilité de l'argon dans l'eau;  $K_i^{eau}$  est la constante de solubilité du gaz étudié dans l'eau et  $\frac{g}{w}$  le rapport volumique du gaz sur l'eau. Les constantes de solubilité des gaz rares dans l'eau ont été calculées en utilisant les paramètres de Smith et Kennedy (1983). Les constantes de solubilité ( $K_i^{eau}$  et  $K_{Ar}^{eau}$ ) sont exprimées en Kg atm/mole.

En faisant varier le rapport  $\frac{g}{w}$ , on obtient la trajectoire verte de Figure 4.1, qui correspond aux variations en  $F(^{132}Xe)$  et  $F(^{84}Kr)$  pendant un dégazage à l'équilibre dans l'eau

suite à la perte d'une bulle de gaz. Plus le rapport  $\frac{g}{w}$  sera élevé, plus l'eau résiduelle aura une composition relative enrichie en gaz lourds. Avec un rapport presque infini, on obtient la valeur la plus enrichie sur la courbe du bas de la figure 4.1.

Trois problèmes vont à l'encontre de cette interprétation. Premièrement, ce modèle ne peut pas expliquer nos valeurs les plus enrichies (les points qui sont plus enrichis que l'extrémité de la courbe inférieure à la Fig. 4.1). Deuxièmement, il est difficile de concevoir, dans notre sédiment, une bulle de méthane de taille infinie en contact avec un volume infinitésimal d'eau porale. Comme nos analyses ont été faites sur le sédiment en vrac, la bulle de méthane devra être retirée et ne nous laisser que l'eau résiduelle afin d'avoir ces enrichissements. Le retrait de bulles aussi grandes perturberait énormément le sédiment. Cette perturbation n'a pas été observée. Finalement, malgré l'effet d'enrichissement, de ce phénomène, sur la composition des gaz rares dans l'eau résiduelle, il ne faut pas oublier que le phénomène génère une perte de concentration des gaz rares en solution que l'on n'observe pas dans les profils de concentration.

#### 4.2.2. Enrichissement des gaz rares lourds : Dégazage continu

À la figure 4.1, la courbe en noir du haut représente le phénomène d'un dégazage continu. Ce phénomène peut être décrit comme le dégazage d'une eau en présence d'une bulle infinitésimale de gaz qui est retirée par la suite. Ce processus est ensuite répété une infinité de fois. Ce processus s'apparente à une distillation de Rayleigh (Rayleigh, 1892), en suivant l'expression :

$$\left( \frac{i}{Ar} \right)_w = \left( \frac{i}{Ar} \right)_{ASS} \cdot F_{36, Ar} \left( \frac{K_w^i}{K_w^{dr}-1} \right) \quad \text{Éq. 4.5}$$

L'équation 4.5 découle d'une modification de l'équation 4.4. Si l'on diminue le rapport  $g/w$  pour qu'il soit infinitésimal et qu'on applique plusieurs itérations à ce processus, on peut décrire le dégazage continu. L'équation 4.5 est le résultat de la mise en forme exponentielle de cette transformation. Un modèle a été codé sous la version 6.0 de Mathematica® de Wolfram Research car le logiciel est capable d'une bonne précision lors de calculs s'effectuant sur des nombres ayant plusieurs décimales. Le modèle utilise au départ un rapport  $\frac{g}{w}$  de  $1 \times 10^{-13}$ .

Ce processus peut mener à un enrichissement relatif « infini », ainsi il n'y a pas de fin à la courbe présentée. Cependant, afin de dépasser la courbe présentée, il faudrait dégazer l'eau de manière si importante qu'il ne serait pas possible de mesurer la quantité restante de gaz dans l'eau.

Ce modèle semble bien rendre compte de la composition des échantillons de la station 20 (Fig. 4.1). À noter, les barres d'erreurs représentent une déviation d'un écart-type. En étant plus conservateur et en imposant une erreur de deux écart-type, tous les points sont expliqués par le dégazage continu. Cependant, ce phénomène n'expliquera pas les concentrations totales observées. Il reste cependant d'autres phénomènes qu'il faut considérer et qui peuvent créer un enrichissement en gaz rares lourds.

#### **4.2.3. Enrichissement des gaz rares lourds : Adsorption**

Parmi les caractéristiques physiques des gaz rares nous devons rappeler la capacité des gaz rares lourds de s'adsorber sur des matériaux ayant des grandes surfaces spécifiques, comme la matière organique ou les particules d'argile. L'adsorption des gaz rares lourds est possible grâce aux forces de Van der Waals. Frick & Chang (1977) avaient observé ce phénomène sur de la matière organique dégradée, dans leur cas, du kérogène. On observe aussi sur des shales. Plusieurs auteurs (Torgersen et al. 1999; Bernatowicz et al. 1983) se doutaient que ces phénomènes pouvaient avoir lieu dans des sédiments jeunes non-consolidés

et que l'enrichissement remarqué dans les shales ou le kérogène se serait produit avant même la consolidation des roches étudiées.

Torgersen & Kennedy (1999) remarquent ce genre de phénomène dans les puits de pétrole et l'attribuent à l'adsorption de gaz rares atmosphériques sur une phase riche en carbone de la roche mère d'Elk Hills (dans la vallée de San Joaquin, Californie) et par un piégeage dans cette roche.

L'adsorption des gaz rares est un phénomène dû aux forces de Van der Waals. En effet, les atomes des gaz rares n'ont pas de moment dipolaire permanent et sont totalement symétriques. Seules des fluctuations dans le moment dipolaire instantané permettent l'adsorption. L'adsorption est contrôlée par plusieurs paramètres: la température, la surface de contact, la fugacité des gaz, la fréquence fondamentale de la surface étudiée (Ozima & Podosek 2001). Certains de ces paramètres n'ont pu être obtenus dans le cadre de cette étude ce qui empêche l'application des calculs théoriques. La fréquence fondamentale d'une surface faible permet plus d'adsorption qu'une fréquence élevée. Il est quand même possible d'affirmer qu'une augmentation de la fugacité des gaz et de la surface de contact permet d'adsorber une plus grande quantité de gaz. La diminution de la température permet aussi d'augmenter l'adsorption.

Dans l'étude de Torgersen & Kennedy (1999), le dégazage se fait principalement entre une phase composée d'eau et une phase composée d'huile. Ainsi, leur courbe de dégazage calculée ne passe pas à travers le champ d'adsorption sur la matière organique ce qui rend la distinction plus facile. Notre courbe de dégazage (Fig. 4.2) continu (entre eau et gaz) passe par ce champ si l'on considère que les facteurs de fractionnement du Kr et du Xe, il nous faut donc rajouter celui du Ne pour mieux comprendre. Comme nos rapports isotopiques de Ar, Kr et Xe sont atmosphériques, nous avons présumé que ceux de Ne l'étaient aussi. Nous nous sommes permis de transformer nos facteurs d'enrichissement de  $^{132}\text{Xe}$  en  $^{130}\text{Xe}$  afin de pouvoir nous servir des données de Frick et Chang (1977).

Nous n'avons recensé aucune étude portant sur l'adsorption des gaz rares sur de la matière organique fraîche. Il serait intéressant de procéder à des analyses de ce type afin de vérifier notre hypothèse.



#### 4.2.4 : Le cas du néon

Les processus discutés semblent expliquer l'enrichissement des masses lourdes (Kr, Xe) par rapport à l'argon. Par contre, ces processus sous-entendent un appauvrissement important en gaz légers. Le néon, principalement dans la carotte provenant de la station 21, semble avoir des concentrations élevées. Ces concentrations ne peuvent être expliquées par le dégazage, phénomène qui diminue les concentrations des gaz (Figure 3.5). De plus, le dégazage appauvrit le facteur d'enrichissement du néon. Un  $F(\text{Ne})$  normal dans de l'eau de mer à l'équilibre avec l'atmosphère est de 0,3.

Comme mentionné dans Podosek et al. (1980), l'enrichissement du néon dans plusieurs types de roches sédimentaires ou volcano-sédimentaires n'est pas quelque chose de rare. On a longtemps considéré que ce type d'enrichissement ne se produisait que dans quelques milieux exotiques (ou peu communs). En réalité, cette impression nous était laissée par manque de mesures relatives du néon par rapport à la masse de données des autres gaz dans ces mêmes roches. Cependant, un processus qui aura pour effet d'enrichir les masses lourdes relativement à l'argon ne pourra pas enrichir les masses légères par rapport à l'argon en même temps.

Torgersen et al. (2004) proposent un mécanisme en deux phases qui permet l'enrichissement en masses lourdes et l'enrichissement subséquent en néon. Ce mécanisme a été modélisé en prenant l'exemple d'un nanotube de carbone ou encore d'un « labyrinthe avec constriction » qui présente plusieurs goulots d'étranglement.

Le mécanisme (A) de la figure 4.3 tente d'expliquer l'enrichissement du néon et des masses lourdes par l'évacuation partielle de pores et le remplissage partiel de ces mêmes pores par la suite. Lors d'une évacuation d'un pore, les gaz rares légers seront les premiers à sortir. Le remplissage, étant aussi un processus dynamique, laisse entrer les gaz rares légers en premier. Ainsi, si ces processus sont partiels, il est possible de concentrer les masses lourdes lors de l'évacuation et de concentrer les masses légères lors d'un remplissage. Le

mécanisme (B) de la figure 4.3 décrit les endroits plus serrés où les gaz doivent circuler. Ces tubes étant étroits, les atomes plus gros devront déformer leur couche électronique afin de passer. Ainsi, il est possible de ralentir le transport diffusif des masses lourdes relativement aux masses légères.

L'étude considère des shales ayant des porosités d'environ 1%. Si l'on considère des sédiments ayant plus de 75% de porosité (comme c'est le cas pour nos échantillons), le facteur de retardement devient beaucoup moins important et empêche l'enrichissement considéré comme on peut voir dans la formule suivante provenant de Torgersen et al. (2004).

$$R = 1 + K_d \left( \frac{1 - \phi}{\phi} \right) \left( \frac{\rho_{solide}}{\rho_{H_2O}} \right) \quad \text{éq 4.5}$$

Où R est le facteur de retardement,  $K_d$  la constante d'adsorption du gaz considéré,  $\phi$  est la porosité et  $\rho$  la densité.

On voit sur la figure 4.4 la composition des échantillons des stations 20 et 21 en fonction de leur enrichissement en Ne et en Xe. Comme nos rapports isotopiques de Ar, Kr et Xe sont atmosphériques nous avons présumés que ceux de Ne l'étaient aussi. Nous nous sommes permis de transformer nos facteurs d'enrichissement de  $^{21}\text{Ne}$  et  $^{132}\text{Xe}$  en  $^{22}\text{Ne}$  et  $^{130}\text{Xe}$  afin de pouvoir nous servir des données de Frick et Chang (1977). De plus, nous voyons la courbe prévue pour le dégazage continu. Le néon, en considérant les incertitudes, est enrichi dans les échantillons de la station 21. Le xénon semble très enrichi dans tous les échantillons. Ces enrichissements ne peuvent être expliqués par le dégazage. Il y a donc une influence de l'adsorption sur la matière organique. Certains points au niveau du néon sont moins enrichis que l'ASS (point de départ de la courbe), ce qui indique qu'il y a eu un peu de dégazage quand même. Donc, nous proposons un mélange entre l'ASS et des gaz adsorbés suivis d'un léger dégazage. Deux points ne tombent pas dans notre zone de mélange entre ASS, adsorption et la courbe de dégazage. Comme montré par la ligne en pointillé, il faut

considérer une possible contamination par l'air. Cependant, le  $^{132}\text{Xe}$  et le  $^{21}\text{Ne}$  sont à peu près aussi sensibles à ce genre de contamination et le  $^{132}\text{Xe}$  n'en montre aucun signe.

## Facteurs de fractionnement du Kr et Xe

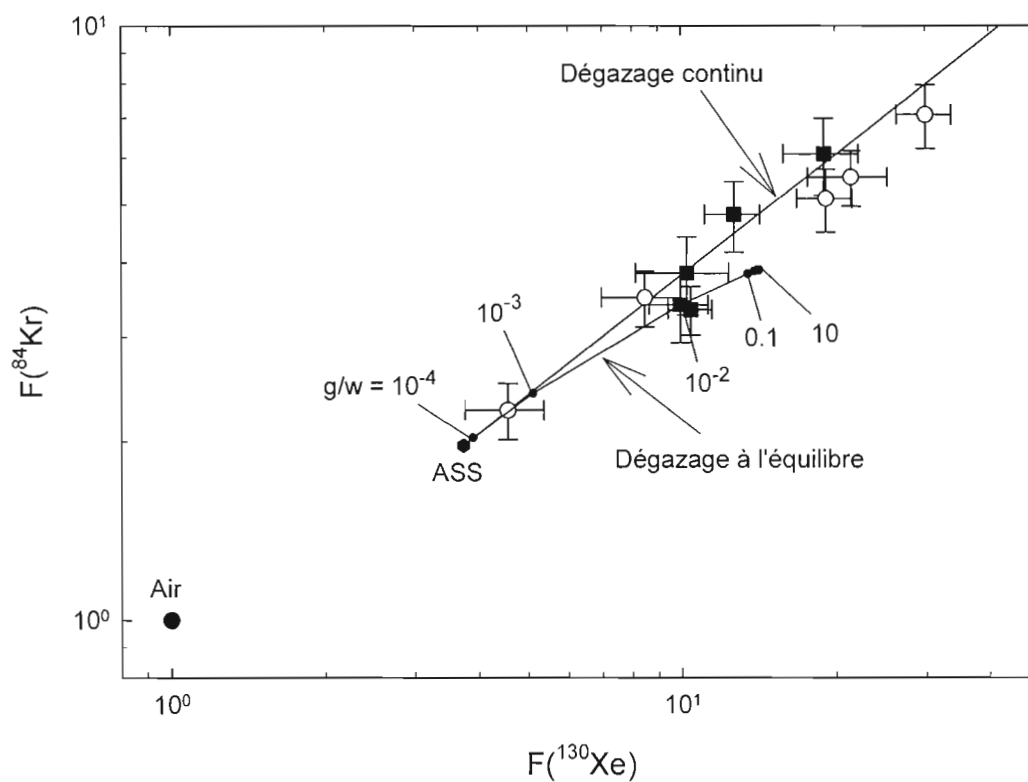


Figure 4.1 : Facteur de fractionnement des gaz rares lourds (Kr et Xe) des échantillons des deux stations étudiées. Les carrés noirs sont les échantillons de la station 20 et les cercles blancs ceux de la station 21.

## Facteurs de fractionnement du Kr et Xe

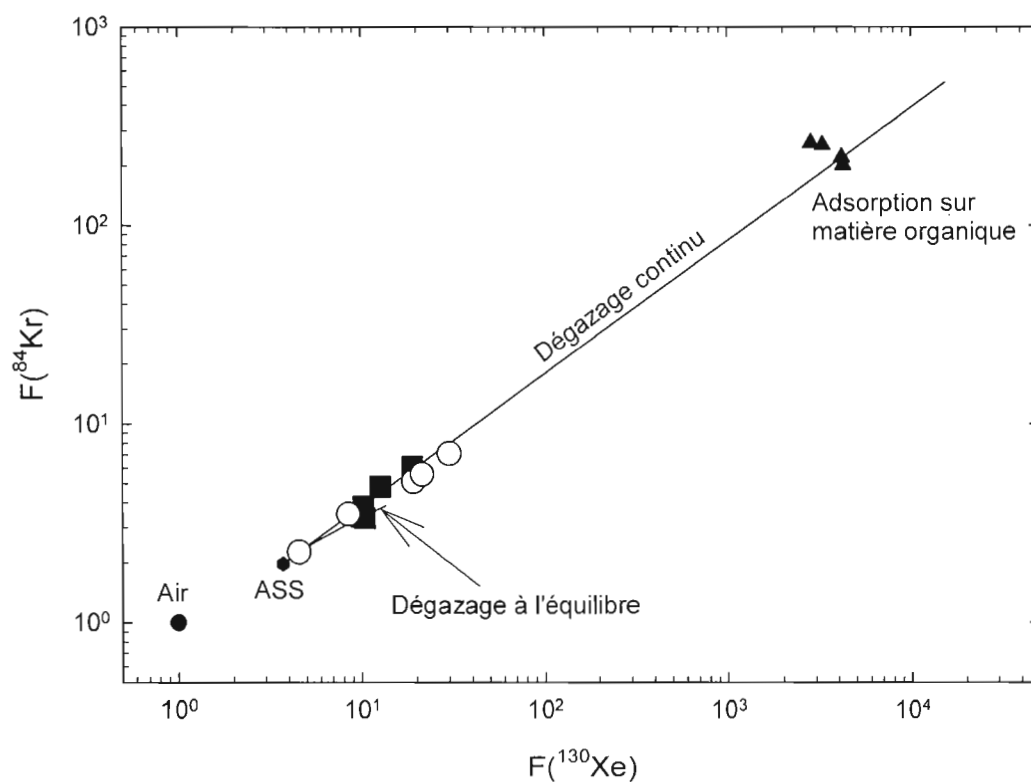


Figure 4.2. Facteurs de fractionnement des gaz rares lourds des échantillons des stations 20 et 21. Les carrés noirs représentent les résultats de la station 20 et les cercles blancs, ceux de la station 21. Les triangles sont les compositions des gaz rares par l'adsorption venant de Frick et Chang (1977).

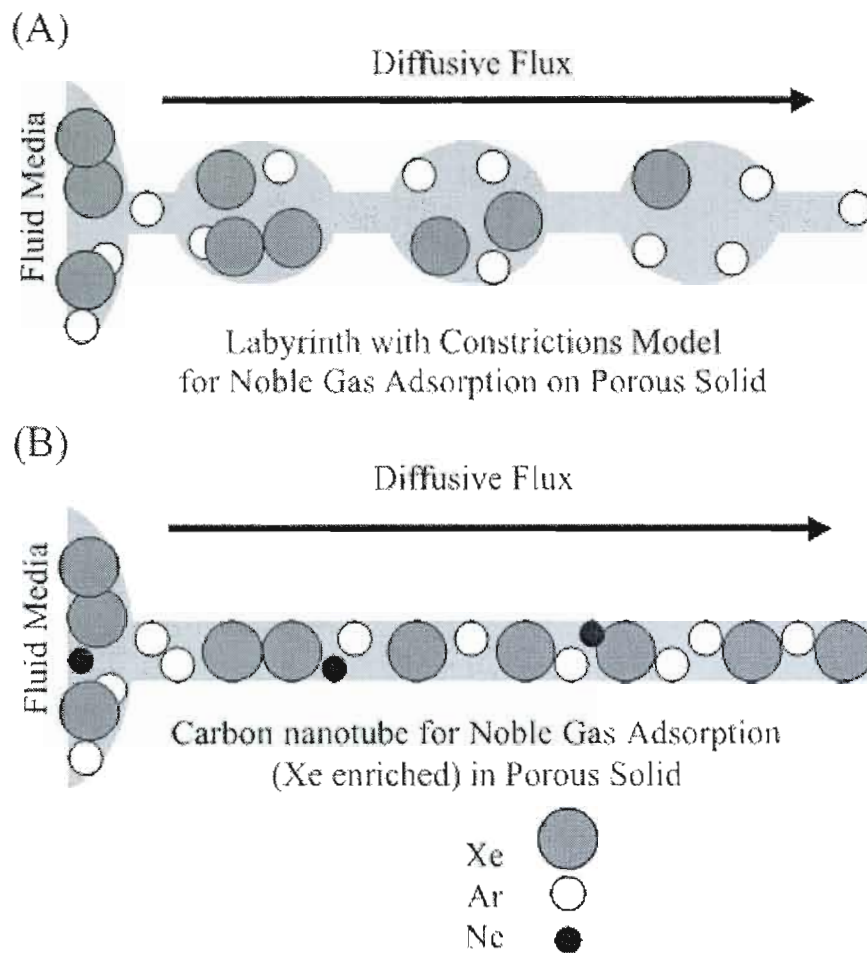


Figure 4.3: Figure prise de Torgersen (2004) qui se sert de certains mécanismes spécifiques de diffusion pour expliquer l'enrichissement en néon.

## Facteurs de fractionnement du Ne et du Xe

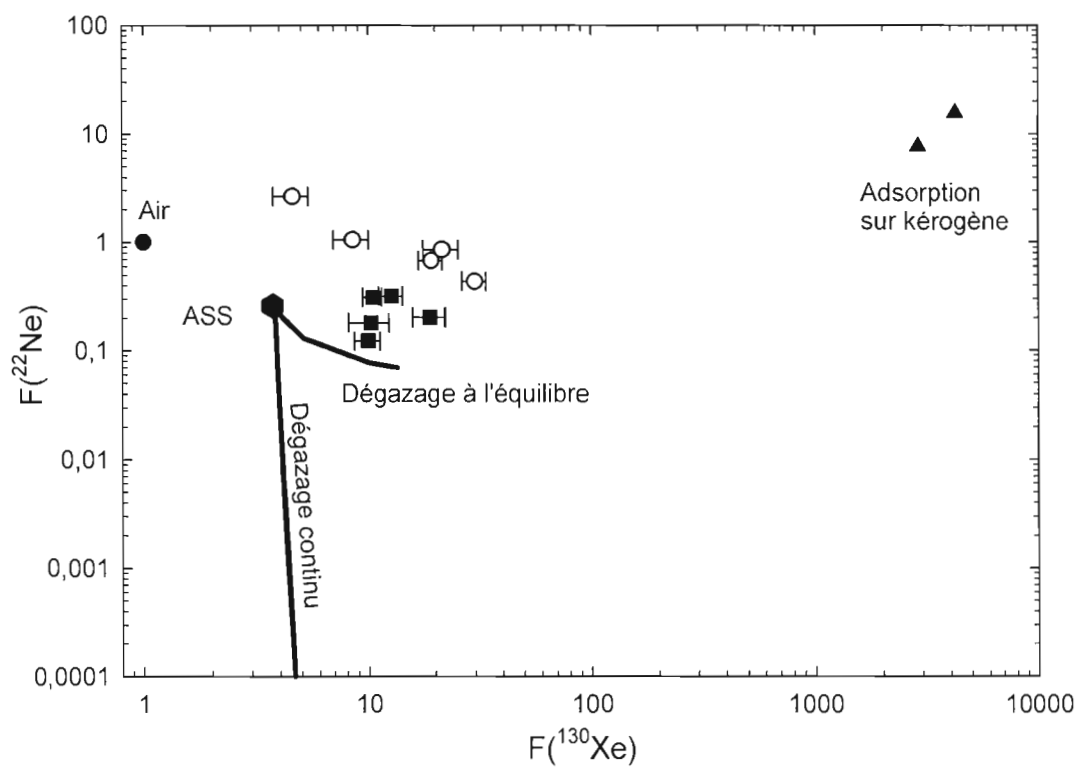


Figure 4.4 : Facteurs de fractionnement du Ne et du Xe. La ligne noire représente la trajectoire de variation des compositions lors d'un dégazage continu. Les carrés noirs représentent les compositions à la station 20 et les cercles blancs ceux de la station 21. Leur incertitude par rapport au  $F(^{22}\text{Ne})$  est plus petite que la taille des symboles. Les triangles noirs sont les compositions résultantes de l'adsorption sur de la matière organique de Frick et Chang (1977).

## CONCLUSION

Cette étude est la première de son genre au GEOTOP en utilisant les gaz rares atmosphériques comme traceurs des processus physiques avenants dans les eaux porales des sédiments marins à faible profondeur. À cette profondeur, des échanges de solutés et autres espèces chimiques se produisent entre les sédiments et la colonne d'eau (Burdige, 2006). L'analyse isotopique des quantités infimes de gaz dans les eaux porales a nécessité le développement d'un système d'échantillonnage, d'extraction de l'eau porale en laboratoire et l'analyse isotopique de son contenu en gaz, à laquelle l'auteur a largement contribué.

L'analyse des gaz rares dans les eaux porales piégées dans les premiers 35 cm des sédiments de l'Estuaire du Saint-Laurent a permis de découvrir des phénomènes qui, jusqu'ici, sont passés inaperçus. La connaissance de ces phénomènes a un impact important dans l'utilisation des gaz inertes comme facteur normalisant dans les mesures de consommation/production de certaines espèces comme l'azote, par le cycle biologiques (Hartnett et Seitzinger, 2003).

Nous avons observé des enrichissements des gaz rares atmosphériques, du néon au xénon, en excès par rapports aux quantités attendues par solubilité à l'équilibre avec l'air. Ces excès ne peuvent pas s'expliquer par de la contamination, naturelle ou accidentelle, des bulles d'air piégées dans les eaux porales.

En l'absence de contamination, il nous a été nécessaire de modéliser plusieurs phénomènes afin d'expliquer ces excès. Le premier phénomène est le dégazage à l'équilibre (Bosch et Mazar, 1988) où une bulle de gaz, de taille variable, est mise en contact avec de l'eau et ensuite retirée. Ce phénomène nous permet d'expliquer une composition enrichie en Kr et Xe. Par contre, malgré l'enrichissement des compositions, le dégazage à l'équilibre mène à des concentrations plus faibles de gaz rares. Ces concentrations faibles n'ont pas été observées. De plus, comme vu dans le chapitre 4, nos compositions de Kr et Xe sont encore plus enrichies que celles permises par le modèle.



Le dégazage continu est similaire à celui à l'équilibre. Sa seule différence est qu'il y a retrait de bulles infinitésimales et ce, de manière continue. Ce modèle permet des enrichissements dans la composition du Kr et Xe qui sont plus importants que ceux permis par le modèle à l'équilibre. Il ne permet pas, non plus, d'expliquer les concentrations élevées de gaz rares ni la composition en néon.

Par après, le modèle de Torgersen et al. (2004) permet d'expliquer des enrichissements en gaz rare légers et en Kr et Xe par le vidage partiel et le remplissage partiel subséquent d'un pore. Ces phénomènes sont contrôlés par plusieurs facteurs incluant la porosité du sédiment. La porosité de notre sédiment étant très élevée, il est impossible d'induire un facteur de retardement qui permet le phénomène. De plus, ce modèle n'est valide que pour des sédiments ou roches de plusieurs millions d'années ce qui n'est pas le cas de nos sédiments.

Enfin, un seul phénomène permet d'expliquer autant les enrichissements que les excès en concentration. L'adsorption sur la matière organique permet un enrichissement du Ne, Kr et Xe tout en permettant des concentrations supérieures à l'ASS (si l'on considère que l'eau à l'origine des gaz adsorbés est retirée et remplacée par une nouvelle eau de composition ASS).

Ainsi, l'enrichissement et l'excès dans tous nos échantillons peuvent être expliqués par un mélange entre l'ASS et des gaz adsorbés sur de la matière organique. Il est aussi probable qu'il y a eu un faible dégazage. Seulement deux de nos échantillons présentent une composition très enrichie en Ne qui peut s'expliquer par le mélange précédent et l'ajout d'un peu d'air. Cependant, le  $^{132}\text{Xe}$  et le  $^{21}\text{Ne}$  sont aussi sensibles à la contamination par l'air et il est surprenant de l'observer que sur l'un de ces deux isotopes.

L'enrichissement des gaz rares par l'adsorption sur la matière organique est un phénomène qui n'avait jamais été observé dans les eaux porales auparavant. La quantification de ce phénomène et de ceux de dégazage devient fondamental lorsqu'on tente de normaliser

des flux d'une espèce à celui d'un gaz rare (ex :  $N_2/Ar$  dans Hartnett & Seitzinger, 2003). Une légère variation dans les concentrations de Ar peut mener à une surestimation ou sous-estimation importante des flux d'azote (Eyre et al., 2002). Par exemple, Ferguson et Eyre (2007) observent des variations de 25% du flux d'azote lorsqu'ils comparent la méthode  $N_2/Ar$  à celle du couplage isotopique de l'azote de Nielsen (1992). Selon Eyre et al. (2002), une erreur d'estimation de l'ordre de  $5 \times 10^{-7}$  ccSTP/mL<sub>fluide</sub> de Ar peut causer des variations de flux d'azote d'une importance aussi grande que le flux lui-même. Il faut se rappeler que nos concentrations de  $^{40}Ar$  varient entre  $0.1 \times 10^{-3}$  ccSTP et  $3.4 \times 10^{-3}$  ccSTP pour voir toute l'importance de comprendre les phénomènes physiques. Heureusement pour les auteurs des études de  $N_2/Ar$ , leurs analyses portent sur des profils encore moins profonds (0-5 cm) que les nôtres où l'on suspecte que la variation de concentration est plutôt moins marquée.

Il reste cependant quelques autres facteurs à étudier. La matière organique de Frick & Chang (1977) est du kérogène, une forme de matière organique dégradée. Il serait pertinent de procéder à des analyses sur de la matière organique fraîche afin d'avoir un analogue plus proche de nos sédiments. Ces sédiments étant jeunes, la matière organique présente n'a pas eu le temps de se dégrader lors de l'enfouissement. Il est possible que les quantités totales de gaz rares adsorbés et que l'enrichissement entre les gaz rares soient différents. Il faut aussi se demander si la réponse entre l'augmentation de la concentration de matière organique dans un échantillon mène à une augmentation linéaire de la quantité de gaz adsorbés.

De plus, un échantillonnage à plus haute résolution pourrait aider à calculer des flux. Ce nouvel échantillonnage pourrait être combiné à des analyses de matière organique totale et de granulométrie du sédiment afin de faciliter la quantification de l'adsorption des gaz rares. Lors d'une prochaine mission, il serait préférable de procéder à des analyses de  $^{210}Pb$  sur une deuxième carotte afin d'avoir une meilleure idée de l'espace temporel étudié. Il est peu probable que les taux d'accumulation de Smith et Schaffer (1999) aient changés de manière importante (à l'exception possible d'événements ponctuels de forte sédimentation) mais il est préférable d'avoir la chronologie associée aux échantillons étudiés.

## RÉFÉRENCES

- Aeschbach-Hertig, W., Stute, M., Clark, J.F., Reuter, R.F., & Schlosser, P. (2002) A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia aquifer (Maryland, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 797-817.
- Ballentine, C.J. & Burnard, P.G. (2002) Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47.
- Barnes, R.O. (1973) An in situ interstitial water sampler for use in unconsolidated sediments. *Deep-Sea Research* 20, 1125-1128.
- Barnes, R.O. & Bieri, R.H. (1976) Helium flux through marine sediments of the northeast Pacific ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 28, 331-336.
- Bender, M., Martin, W., Hess, J., Sayles, F., Ball, L. & Lambert, C. (1987) A whole-core squeezer for interfacial pore-water sampling. *Limnology and Oceanography* 32(6), 1214-1225.
- Bernatowicz, T.J., Podosek, F.A., Honda, M. & Kramer, F.E. (1983) Xe on shales : The « plastic bag » experiment, *Lunar and Planetary Science XIV*, 31-32. Abstract.
- Bosch, A. & Mazor, E. (1988) Natural gas association with water and oil as depicted by atmospheric noble gases : case studies from the southeastern Mediterranean Coastal Plain. *Earth and Planetary Science Letters* 87, 338-346.
- Brennwald, M.S., Hofer, M., Peeters, F., Aeschbach-Hertig, W., Strassmann, K., Kipfer, R. & Imboden, D.M. (2003) Analysis of dissolved noble gases in the porewater of lacustrine sediments. *Limnology and Oceanography : Methods* 1, 51-62.
- Brennwald, M.S., Kipfer, R. & Imboden, D.M. (2005) Release of gas bubbles from the lake sediment traced by noble gas isotopes in the sediment pore water. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 31-44.
- Burdige, D.J. (2006) *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton University Press.
- Chaduteau, C., Fourré, E., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Baumier, D. & Charlou, J-L. (2007) A new method for quantitative analysis of helium isotopes in sediment pore-waters. *Limnology and Oceanography : Methods* 5, 425-432.
- Chaduteau, C., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Charlou, J-L. & Donval, J-P. (2009) Helium transport in sediment pore fluids of the Congo-Angola margin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Vol 10, Number 1.
- Clarke, W.B., Horowitz, R.M. & Broecker, W.S. (1973) Interstitial water studies, Leg 15 – Inert Gases. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program* 20, 777-781.

- Dunn, S. (2008) Gas Source Mass Spectrometry : Stable Isotope Geochemistry, Science Education Resource Center of Carleton College.
- Eyre, B.D., Rysgaard, S., Dalsgaard, T. & Christensen, P.B. (2002) Comparison of Isotope Pairing and N<sub>2</sub>:Ar Methods for Measuring Sediment Denitrification – Assumptions, Modifications and Implications. *Estuaries* 25, 1077-1087.
- Ferguson, A.J.P. & Eyre, B.D. (2007) Seasonal discrepancies in denitrification measured by isotope pairing and N<sub>2</sub>:Ar techniques. *Marine Ecology Progress Series* 350, 19-27.
- Fick, A. (1855) On liquid diffusion. *Philosophical Magazine and Journal of Science* 10, 31-39.
- Frick, U. & Chang, S. (1977) Ancient carbon and noble gas fractionation. *Proceedings Lunar Science Conference*, 8th, 263-272.
- Hartnett, H.E. & Seitzinger, S.P. (2003) High-resolution nitrogen gas profiles in sediment porewaters using a new membrane probe for membrane-inlet mass spectrometry. *Marine Chemistry* 83, 23-30.
- Katsev, S., Chaillou, G., Sundby, B. & Mucci, A. (2007) Effects of progressive oxygen depletion on sediment diagenesis and fluxes: A model for the lower St. Lawrence River Estuary. *Limnology and Oceanography* 52, 2555-2568.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F. & Stute, M. (2002) Noble gases in lakes and groundwaters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47.
- Kirshenbaum, I. (1951) *Physical properties and Analysis of Heavy Water*. McGraw-Hill.
- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sumino, H., Nagao, K., Yamamoto, J., Miura, Y., Kaneoka, I., Takahata, N. & Sano, Y. (2002) The <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio of new internal standard in Japan (HESJ). *Geochemical Journal* 36, 191-195.
- Mazor, E. (1972) Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters; Jordan Rift Valley, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 1321-1336.
- Nielsen, L.P. (1992) Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiology Ecology* 86, 357-362.
- Nier, A.O., Eckelmann, W.R. & Lupton, R.A. (1962) A mass spectrometer for isotope ratio analyses. *Analytical Chemistry* 34, 1358-1360.
- Ozima, M. & Podosek, F. (2001) *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge University Press, 2<sup>e</sup> ed.

- Pinti, D.L. & Marty, B., (ed.) Kyser, K. (2000) Noble gases in oil and gas fields : Origin and Processes. *Mineralogical Association of Canada Short Course* 28, 160-196.
- Podosek, F.A., Honda, M. & Ozima, M. (1980) Sedimentary noble gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1875-1884.
- Porcelli, D., Ballentine, C.J. & Wieler, R. (2002) An overview of noble gas geochemistry and cosmochemistry. *Reviews of Mineralogy and Geochemistry* 47.
- Rayleigh, J.W.S. (1896) Theoretical considerations respecting the separation of gasses by diffusion and similar processes. *Philosophical Magazine* 42, 77-107.
- Sano, Y. & Wakita, H. (1986)  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of pore gases in pore waters, sites 583 and 584. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program* 87, 861-864.
- Sano, Y., Sakamoto, M., Ishibashi, J-I., Wakita, H., & Matsumoto, R. (1992) Helium isotope ratios of pore gases in deep-sea sediments, leg 128. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* Vol. 127/128 part 1, 747-751.
- Smith, J.N. & Schafer, C.T. (1999) Sedimentation, bioturbation, and Hg uptake in the sediments of the estuary and Gulf of the St. Lawrence. *Limnology and Oceanography* 44, 207-219.
- Smith, S.P. & Kennedy, B.M. (1983) The solubility of noble gases in water and NaCl brine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 503-515.
- Strassmann, K.M., Brennwald, M.S., Peeters, F. & Kipfer, R. (2005) Dissolved noble gases in the porewater of lacustrine sediments as palaeolimnological proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1665-1674.
- Thibodeau, B. de Vernal, A. & Mucci, A. (2006) Recent eutrophication and consequent hypoxia in the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary: Micropaleontological and geochemical evidence. *Marine Geology* 231, 37-50.
- Torgersen, T. (1980) Controls on pore-fluid concentrations of  $^4\text{He}$  and  $^{222}\text{Rn}$  and the calculation of  $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  ages. *Journal of Geochemical Exploration* 13, issue 1, 57-75.
- Torgersen, T. & Kennedy, B.M. (1999) Air-Xe enrichments in Elk Hills oil field gases : role of water in migration and storage. *Earth and Planetary Science Letters* 167, 239-253.
- Torgersen, T., Kennedy, B.M. & van Soest, M.C. (2004) Diffusive separation of noble gases and noble gas abundance patterns in sedimentary rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 477-489.
- Wakita, H., Sano, Y., Fujii, N. & Takeuchi, A. (1986)  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of pore gases in deep-sea sediments, legs 89 and 90. *Deep Sea Drilling Program Initial Reports* 90, 1261-1263.

Wang, F., Juniper, S.K., Pelegrí, S.P. & Macko, S.A. (2003) Denitrification in sediments of the Laurentian Trough, St. Lawrence Estuary, Québec, Canada. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 515-522.

Weiss, R.F. (1968), Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed waters amples. *Deep Sea Research* 15, 695-699.